Über das thermische Verhalten der Borsäure

insbesondere ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

Hans Siebeneck

aus Mannheim

Marburg 1931

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

Berichterstatter: Professor Dr. A. Thiel

Als Dissertation angenommen am 15. April 1931

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1931

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 1
II. Die Fragestellung. — Mittel zu ihrer Beantwortung 3
III. Messende Versuche.
1. Die Destillation von Borsäurelösungen 5
A. Orientierende Versuche 6
B. Die endgültige Apparatur und die damit gewonnenen Resultate 13
C. Die Betrachtung der Ergebnisse der Destillation . . . 24
2. Versuche über die Flüchtigkeit kristallisierter Borsäure nach der dynamischen Methode 28
A. Die Apparatur 29
B. Ergebnisse der dynamischen Druckbestimmungen . . . 31
C. Die Überführung von Orthoborsäure in Metaborsäure . . 39
3. Versuche mit Metaborsäure 51
A. Analyse des Präparates 51
B. Die dynamische Druckbestimmung. 52
4. Statische Messungen des Zersetzungs-(Gleichgewichts-) Druckes von Ortho- und Metaborsäure.
A. Nachprüfung der Literaturwerte 54
B. Versuche mit einer verbesserten Apparatur (Orthoborsäure) 58
C. Versuche mit der endgültigen Apparatur (Orthoborsäure) 61
D. Messungen mit Metaborsäure und Pyroborsäure . . . 68
E. Zusammenfassung der Messungen betreffend die Zersetzungsspannungen von Ortho-, Meta- und Pyroborsäure 69
5. Die Bestimmung der wahren Flüchtigkeit (des Dampfdruckes) der Orthoborsäure.
A. Versuchsanordnung für die Bestimmung bei 100° C . . 70
B. Ergebnisse bei mittleren Wasserdampfdrucken und ca. 100° C 72
C. Ergebnisse mit Wasserdampf von Atmosphärendruck bei ca. 104° C 74
D. Diskussion 77
IV. Zusammenfassung der Hauptergebnisse 79

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555603_0100

I. Einleitung.

Das thermische Verhalten der Orthoborsäure ist schon seit langer Zeit Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen gewesen.

Bereits 1818 berichtet Berzelius[1]), daß sich die Orthoborsäure, hier meist nur als Borsäure bezeichnet, in zwei Stufen entwässern lasse. Schaffgotsch[2]) teilt 1859 mit, daß die Borsäure in der Wärme für sich und mit Wasserdampf flüchtig sei.

Aus der Reihe der weiteren Arbeiten über das Verhalten der Borsäure und ihrer Lösungen in der Wärme seien erwähnt diejenigen von Tschijewsky[3]), der die vorstehend genannten Untersuchungen auf breiterer Grundlage ausbaut, weiter von de Koningh[4]) und endlich von H. Lescoeur[5]).

Letzterer hat in seinen Abhandlungen „Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues" wertvolle Meßergebnisse zusammengetragen und damit eine exaktere Behandlung des Gegenstandes begonnen. Von den gleichen Grundsätzen sind die Arbeiten neuerer Forscher getragen. So berichtet F. W. Skirrow[6]) des längeren über die Flüchtigkeit der Borsäure, ebenso Myers[7]). Besonders eingehend hat R. Nasini[8]) (zum Teil mit F. Ageno) den Gegenstand bearbeitet.

So schien die Flüchtigkeit der Borsäure zweifelsfrei festgestellt, bis 1925 Richard Anschütz und Karl Riepen-

---

[1]) Schweiggers Journ. **23**, 162 (1818).
[2]) Pogg. Ann. **107**, 427 (1859).
[3]) Arch. phys. nat. (3), **12**, 129 (1884).
[4]) Journ. Am. Chem. Soc. **19**, 385 (1897).
[5]) Ann. Chim. Phys. (6), **19**, 35 (1890).
[6]) Zeitschr. phys. Ch. **37**, 84 (1901).
[7]) Journ. Chem. Soc. **111**, 178 (1917).
[8]) Zeitschr. phys. Ch. **69**, 485 (1909); Rend. R. Acc. Lincei **21**, 125 (1912); Gazz. **43**, 252 (1913).

kröger[9]) in ihrer Arbeit „Ist die Orthoborsäure mit Wasserdämpfen flüchtig?“ die Behauptung aufwarfen, daß nach ihren experimentellen Beweisführungen die Orthoborsäure unter normalen Umständen nicht flüchtig sei. Hierauf entgegnete R. Nasini[10]) und belegte die Flüchtigkeit der Orthoborsäure nicht nur mit den Ergebnissen seiner eigenen Arbeiten, sondern auch mit anderweitigen Angaben aus der Literatur. Neues experimentelles Material brachte er jedoch nicht bei.

Der Streit um die Flüchtigkeit der Borsäure mußte also immer noch als unentschieden betrachtet werden.

Die folgende Arbeit stellt sich die Aufgabe, unter Ausschaltung möglicher Fehlerquellen eine endgültige Entscheidung in dieser Frage herbeizuführen.

---

[9]) Ber. Deutsch. chem. Ges. **58**, 1734 (1925).
[10]) Rend. R. Acc. Lincei (3), **5**, 241 (1926).

II. Die Fragestellung. — Mittel zu ihrer Beantwortung.

Zur Beantwortung standen folgende Fragen:

1. Ist Borsäure (H_3BO_3) mit Wasserdämpfen bei der Destillation ihrer Lösungen flüchtig?

2. Wenn ja, geht die Borsäure als Orthoborsäure über oder in Form einer anderen Borsäure? (Meta- oder Pyroborsäure.)

3. Ist Orthoborsäure auch in festem (nicht gelöstem) Zustande unzersetzt flüchtig?

4. Welche Rolle spielen Zerfallserscheinungen (Übergang in Meta- oder Pyrosäure) im thermischen Verhalten der Borsäure?

Die Untersuchung hat sich folgender Mittel zur Lösung der gestellten Aufgaben bedient:

Die Destillation der Borsäurelösungen wurde unter Sicherung gegen alle in Betracht kommenden Versuchsfehler (vor allem gegen Verspritzung) und unter weitgehender Veränderung der Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Destillationsgeschwindigkeit) in einer sehr großen Zahl von Einzelversuchen durchgeführt. Hierbei mußte sich, wenn die Flüchtigkeit der Borsäure ein reelles Phänomen ist, eine gesetzmäßige Abhängigkeit der übergehenden Borsäuremengen von den gewählten Versuchsbedingungen herausstellen.

Die Messung der Flüchtigkeit unzersetzter Orthoborsäure hatte zur Voraussetzung die Kenntnis des Zersetzungsdruckes der Borsäure beim Übergange in ihr nächstes Zersetzungsprodukt (als Metaborsäure nachgewiesen).

Nach vergeblichen Versuchen auf dynamischem Wege wurde die Lage des Entwässerungsgleichgewichtes mit Hilfe einer statischen Methode festgestellt.

Nunmehr war der Weg zur Messung der Flüchtigkeit unzersetzter Orthoborsäure offen. Er wurde erfolgreich beschritten und lieferte Ergebnisse, die einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck der Orthoborsäure und dem Wasserdampfgehalt der umgebenden Atmosphäre erkennen lassen. Versuche über den Zersetzungsdruck und die Eigenflüchtigkeit der Meta- und Pyroborsäure dienen zur Vervollständigung des Bildes.

Die verwendeten apparativen Hilfsmittel sind, soweit das zum Verständnis nötig schien, in den Abbildungen 1—6 dargestellt.

Die Borsäure wurde stets titrimetrisch bestimmt, und zwar nach dem bekannten Verfahren mit Mannit und Phenolphthalein. Titerflüssigkeit war eine ungefähr n/100 Barytlauge, meist noch etwas verdünnter. Zum Lösen und Verdünnen wurde besonders CO_2-frei gemachtes destilliertes Wasser verwendet.

III. Messende Versuche.

1. Die Destillation von Borsäurelösungen.

Zu den Versuchen über den Verlauf der Destillation von Borsäurelösungen wurde stets eine Lösung mit einem Gehalt von 100 g Borsäure im Liter benutzt [1]). Soe war also 1,617-molar und in der Kälte gesättigt (mit Bodenkörper), dagegen nicht gesättigt bei Siedetemperatur (Löslichkeit bei 104° C = 291,2 g/l).

Bei den orientierenden Vorversuchen zeigte es sich, daß der (im Gegensatz zu dem aus Jenaer Glas gefertigten Destillationskolben) aus gewöhnlichem Geräteglas bestehende Kühler an den Kondensationsstellen des Wasserdampfes Alkali abgab. Selbst nach mehrstündigem Destillieren verlor er noch Alkali: das Kondensat gab mit Phenolphthalein Umschlag nach Rot. Nach dieser Erfahrung wurde hinfort ein Kühler aus Jenaer Glas verwendet.

Weiter hatte das zur Verfügung stehende gewöhnliche destillierte Wasser deutlich saure Reaktion, was ja auch zu erwarten war. Bei näherer Untersuchung ergab sich auf das Liter ein Verbrauch von 8 ccm n/100 NaOH. Das Wasser wurde in bekannter Weise nach den Methoden der Gewinnung von Leitfähigkeitswasser gereinigt, so daß auch von dieser Seite her keine Titrationsfehler mehr zu befürchten waren.

Die in größerer Menge auf Vorrat hergestellte Barytlauge war n/130,3 = 0,007692 n.

Der für die Titration der Borsäure verwendete Mannit (K a h l b a u m) erwies sich als völlig neutral.

---

[1]) Warum keine gesättigte Lösung verwandt wurde, ist weiter unten erläutert.

A. Orientierende Versuche.

Die Anfangsapparatur bestand aus einem Zweiliter-Kolben mit Tropftrichter, Thermometerstutzen, zum Boden durchgeführtem Lufteinleitungsrohr, Liebig-Kühler und Destilliervorlagen. Letztere faßten je 20 ccm [1]). Der Tropftrichter trug im oberen Teil eine Kubikzentimeterteilung, die 20 ccm faßte. Mit ihrer Hilfe ließ sich die herausdestillierte Wassermenge bequem wieder ersetzen.

Mit Hilfe des Lufteinleitungsrohres wurde ein zum Rühren des Kolbeninhaltes dienender Luftstrom eingeblasen. Er kam aus einem Wasserstrahlgebläse mit Windkessel und wurde mittels eines Blasenzählers gemessen. Der Luftstrom wurde durch Natronkalk und Kalilauge, wie üblich, von Kohlensäure befreit.

Die Destillationsgeschwindigkeit wurde in der Weise variiert, daß immer die gleiche Menge Destillat, jedoch immer in verschiedenen Zeiträumen, übergetrieben wurde.

Unter fixierten Versuchsbedingungen wurde jedesmal eine ganze Serie von Einzelversuchen durchgeführt, weil man auf diese Weise den Einfluß zufälliger Versuchsfehler ausschalten kann. Die Gesamtzahl der angestellten Versuche ist erheblich größer als die der nachstehend mitgeteilten; alle Versuche, bei denen erkennbare größere Versuchsfehler (Druckabweichungen usw.) auftraten, sind weggelassen worden.

Die Versuchsserien sind römisch beziffert, die Einzelversuche in den Serien arabisch. Die Einzelversuche schließen stets unmittelbar aneinander an, d. h. es wurden jedesmal 20 ccm Destillat aufgefangen und der Borsäuregehalt darin in der bereits erwähnten Weise titriert.

1 ccm der zur Titration benutzten Barytlauge entsprach 0,007692 mal 61,84 (Molekulargewicht) = 0,4765 mg H_3BO_3.

Die Ergebnisse der Destillationsversuche sind in den Tabellen 1—10 niedergelegt. Am Kopfe jeder Tabelle ist angegeben, innerhalb welcher Zeit ein Volum von 20 ccm Flüssigkeit überdestilliert wurde (Destillierzeit). Diese Zeit wurde bei allen Einzelversuchen der gleichen Versuchsreihe inne-

---

[1]) Ein Volumen von 20 ccm wurde gewählt, weil diese Menge ungefähr 1 Mol Wasser darstellt (bei 20° C genauer 1,1082 Mole).

gehalten. Ferner ist vermerkt, unter welchem Druck destilliert wurde und welche Temperaturen innerhalb der siedenden Flüssigkeit, wie auch im Dampfraume unmittelbar vor dem zum Kühler führenden Dampfableitungsrohr gemessen wurden. Die Tabellen enthalten die von je 20 ccm Destillat verbrauchten Mengen Lauge und die daraus berechneten Mengen übergegangener Borsäure (letztere in Millimolen).

Tabelle 1.

Versuchsreihe I. Destillierzeit je 7 Min. 15 Sek.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 104,0° C. — Dampf 99,8° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	4,07	0,0313	
2	4,11	0,0316	
3	4,54	0,0349	0,0342
4	4,91	0,0378	
5	4,45	0,0341	
6	4,64	0,0357	

Tabelle 2.

Versuchsreihe II. Destillierzeit je 6 Min. 40 Sek.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 104,1° C. — Dampf 99,7° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	3,30	0,0254	
2	5,73	0,0441	
3	5,64	0,0434	
4	5,10	0,0392	
5	6,60	0,0508	0,0446
6	6,90	0,0522	
7	5,79	0,0445	
8	6,20	0,0477	
9	6,45	0,0496	
10	6,37	0,0490	

Tabelle 3.

Versuchsreihe III. Destillierzeit je 6 Min. 30 Sek.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 103,5° C. — Dampf 98,5° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	5,05	0,0389	
2	5,00	0,0385	
3	4,87	0,0375	
4	5,51	0,0427	
5	5,19	0,0392	
6	5,53	0,0425	
7	5,80	0,0446	
8	5,93	0,0456	0,0433
9	6,00	0,0462	
10	5,90	0,0460	
11	6,10	0,0462	
12	6,05	0,0465	
13	6,13	0,0472	
14	5,74	0,0442	
15	5,72	0,0440	

Wie man sieht, zeigen die Ergebnisse bei Einhaltung völlig gleicher Versuchsbedingungen erhebliche Streuungen; es kommen Differenzen bis zu reichlich 100% vor, ohne daß ein bestimmter Gang in diesen Abweichungen zu erkennen wäre. Allerdings fällt auf, daß die niedrigsten Werte vorwiegend am Anfang der Versuchsreihen erhalten werden.

Es lag der Gedanke nahe, daß die Schwankungen in den Versuchsergebnissen durch Verspritzung des Kolbeninhaltes und infolgedessen in wechselndem Umfange in die Vorlage gelangende Mengen des konzentrierten Kolbeninhaltes bedingt seien. Um Klarheit über diese mögliche Fehlerquelle zu gewinnen, wurden besondere Destillierversuche mit n/1 H_2SO_4 durchgeführt. Der gleiche Kolben wurde mit einem Liter der genannten Flüssigkeit beschickt, worauf die Destillation genau in der gleichen Weise wie bei den Borsäureversuchen vorgenommen wurde. Da Schwefelsäure aus ihrer verdünnten wäßrigen Lösung nicht flüchtig ist, mußte sich die vermutete Verspritzung durch ein Übergehen von Säure in die Vorlagen verraten, wenigstens unter den Bedingungen der Versuchsreihen I—III. In mehreren Versuchen wurden je 300 ccm Flüssigkeit überdestilliert. Die Prüfung des Säure-

gehaltes des Destillates verlief in allen Fällen vollkommen negativ. Damit ist der eindeutige Beweis geliefert, daß es sich auch im Falle der Borsäure nicht um Verspritzung, sondern um tatsächliche Verdampfung der Säure selbst handelt.

Warum freilich so große Schwankungen im Borsäuregehalt des Wasserdampfes auftreten, wie das bei den Versuchen der Tabellen 1—3 zum Ausdruck kommt, ist zunächst noch eine offene Frage. Dagegen ergibt eine Betrachtung der Mittelwerte aus den Versuchsreihen I—III, nämlich

Versuchsreihe	Destillierzeit	Borsäuremittel in mMolen
I	7 Min. 15 Sek.	0,0342
II	6 „ 40 „	0,0446
III	6 „ 30 „	0,0433

unverkennbar einen Einfluß der Destilliergeschwindigkeit auf den Borsäuregehalt des übergehenden Wasserdampfes, und zwar in dem Sinne, daß mit steigender Destilliergeschwindigkeit die beobachtete Flüchtigkeit zunimmt.

Dieser Zusammenhang wurde zunächst eingehender verfolgt, indem die Destilliergeschwindigkeit in weiteren Grenzen systematisch variiert wurde. Es wurde dabei so verfahren, daß je 20 ccm Destillat in einer Versuchsreihe innerhalb 20 Minuten, in weiteren Versuchsreihen innerhalb 5 Minuten, 3 Minuten und 1 Minute übergetrieben wurden. Die Resultate sind in den Tabellen 4—7 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Versuchsreihe IV. Destillierzeit je 20 Minuten.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 102,5° C. — Dampf 96,0° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	3,58	0,0275	
2	3,53	0,0272	
3	3,71	0,0285	0,0276
4	3,19	0,0245	
5	3,90	0,0300	

Tabelle 5.

Versuchsreihe V. Destillierzeit je 5 Minuten.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 102,5° C. — Dampf 98,0° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	6,68	0,0515	
2	6,93	0,0545	
3	6,70	0,0515	
4	6,99	0,0538	
5	7,15	0,0550	0,0536
6	7,19	0,0553	
7	7,20	0,0554	
8	7,00	0,0538	
9	6,50	0,0499	
10	7,19	0,0553	

Tabelle 6.

Versuchsreihe VI. Destillierzeit je 3 Minuten.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 102,6° C. — Dampf 99,4° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	10,60	0,0815	
2	10,28	0,0790	
3	9,40	0,0723	
4	9,62	0,0740	
5	8,85	0,0667	0,0739
6	9,05	0,0696	
7	9,40	0,0723	
8	9,85	0,0776	
9	9,60	0,0738	
10	9,26	0,0720	

Tabelle 7.

Versuchsreihe VII. Destillierzeit je 1 Minute.

Druck ca. 750 mm Hg. Temperaturen: Flüssigkeit 104,0° C. — Dampf 99,8° C.

Nummer	Lauge ccm	Millimole Borsäure	deren Mittel
1	16,65	0,128	
2	17,33	0,133	
3	17,82	0,137	
4	18,40	0,142	0,140
5	19,15	0,147	
6	19,80	0,152	

Die Betrachtung der Tabellen 4—7 läßt einwandfrei eine Abhängigkeit der gemessenen Borsäureflüchtigkeit von der Destillationsgeschwindigkeit erkennen. Zur besseren Übersicht sind die Resultate aller mit gleichem Druck, aber mit verschiedenen Destillationsgeschwindigkeiten erzielten Mittelwerte in Tabelle 8 nochmals zusammengestellt.

Tabelle 8.

Zusammenhang zwischen Destillierzeit und Borsäuregehalt des Destillates (Millimole Borsäure in 20 ccm Flüssigkeit).

Versuchsreihe	Destillierzeit	mMole Borsäure (Mittelwert)
IV	20,00 Min.	0,0276
I	7,15 „	0,0342
II	6,40 „	0,0446
III	6,30 „	0,0433
V	5,00 „	0,0536
VI	3,00 „	0,0739
VII	1,00 „	0,140

Die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit ist somit in unverkennbarer Weise erfüllt.

Der zunächst naheliegende Gedanke der Deutung dieses Ergebnisses im Sinne einer bei größerer Destillationsgeschwindigkeit gesteigerten Verspritzung des Kolbeninhaltes wird durch die oben mitgeteilten Kontrollversuche mit H_2SO_4-Lösung widerlegt.

Immerhin schien es geraten, bei den nachfolgenden Versuchsreihen, die zum Teil unter erheblichem Minderdruck und dementsprechend heftiger Siede-Erscheinung durchgeführt wurden, noch einen besonderen Schutz gegen etwa mögliche Verspritzungen einzubauen. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Glaswollepfropfen in den Kolbenhals eingeführt. Ihn mußte der aus der siedenden Flüssigkeit entweichende Dampf passieren, bevor er in das Seitenrohr am Kolbenhals gelangen konnte.

Weiterhin wurde zum Zwecke gleichmäßigerer Erhitzung des Kolbens an Stelle eines gewöhnlichen Bunsenbrenners ein Kranzbrenner angewandt, mit dem sich tatsächlich ein etwas ruhigeres und gleichmäßigeres Sieden erzielen ließ.

In dieser Anordnung wurden mehrere längere Versuchsreihen durchgeführt, und zwar teils unter Normaldruck,

teils unter erheblichem Minderdruck (Versuchsdruck 32 mm Hg). Die Ergebnisse waren durchaus unbefriedigend, denn unter vielen Werten, die der Erwartung entsprachen, fanden sich regellos auch vollkommen herausfallende Werte, insbesondere sehr stark nach oben hin abweichende, eingestreut. Daraus ist zu schließen, daß der gewählte „Verspritzungsschutz" seine Aufgabe nicht erfüllt, sondern vielmehr geradezu ungünstig wirkt. Es wurde denn auch beobachtet, daß sich an der Glaswolle flüssiges Kondensat bildete, durch das der Dampf unter heftigem Blasenwerfen hindurchtrat. Diese Anordnung wurde daher verworfen. An die Stelle des bisher benutzten Verfahrens trat jetzt eine andere Filtrationsmethode für den Dampf, die sich in der Folge bestens bewährt hat. Art und Anbringung des Dampffilters ist aus Abb. 1 zu ersehen.

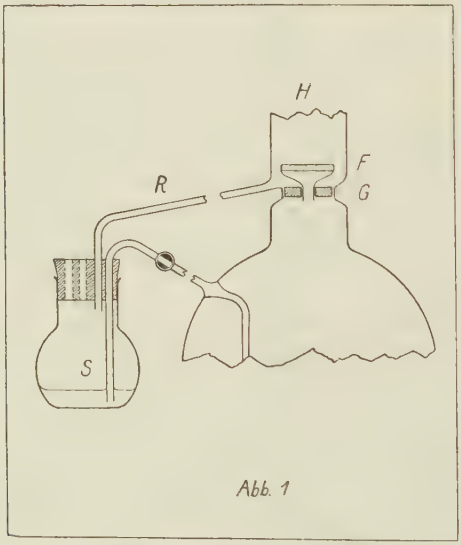


Abb. 1

In den Kolbenhals H, der zu diesem Zwecke direkt über dem Kolben etwas eingezogen war, wurde mit Hilfe einer dicken Gummischeibe G ein Glasfrittenfilter F (Schott, Jena 2 a) eingesetzt, wie das aus der Abb. 1 ersichtlich ist. Dieses Filter mußte der in den Kolbenhals tretende Dampf

zunächst passieren. Die Ansammlung von Kondensat wurde in der Weise vermieden, daß unterhalb der Filterplatte ein Abführungsrohr R die Flüssigkeit oberhalb der Gummiplatte in ein besonderes Sammelgefäß S leitete, aus dem sie wieder dem Kolben zugeführt wurde.

B. Die endgültige Apparatur und die damit gewonnenen Resultate.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in der Abb. 2 schematisch wiedergegeben. Es zeigen:

1 den Destillationskolben
2 den Kühler
3 die Vorlage (Pipette zu 20 ccm)
4 das Filter aus Jenaer Glas
5 die Zuführung der Heizspirale
6 das Wasserreservoir
6a dessen Zuleitung zum Kolben mit
6b Tropfenzähler
7 das Aufnahmegefäß für Kondensat aus dem Kolbenhals mit
7a Rückleitung zum Kolben und
7b einem Druckausgleichsrohr
8a u. 8b Reinigungstürme für die in die Apparatur gelangende Luft, gefüllt mit Natronkalk und Kalilauge
9 Druckregler für Arbeiten bei Unter- oder Überdruck
10a u. 10b die Unter- und Überdruckreservoire
11 ein Manometer mit verschiedenen Anschlüssen
12 eine Auswaschvorrichtung für den Kühler.

Die normale Flüssigkeitshöhe (normal war ein Liter Füllung) war durch eine am Kolben angebrachte Marke gekennzeichnet. Sie wurde während der Destillation bei entsprechender Einstellung des Tropfenzählers 6b hinter dem Wasserreservoir 6 durch stetigen Wasserzulauf konstant gehalten.

Die Druckregler 9 bestanden aus einstellbaren Ventilen (Quecksilbersäulen) und Ausgleichsgefäßen (Windkesseln).

Die ganze Apparatur war aus Jenaer Glas geblasen. Wo irgend möglich, wurden zur Verbindung Glasschliffe benutzt.

Die Auswaschvorrichtung 12 für den Kühler sollte verhindern, daß Borsäuremengen im Kühler zurückblieben und so für die Titration verlorengingen. Um das zu vermeiden,

wurde am Ende eines Dauerversuches der Kühler ausgespült und das Spülwasser mit dem abgemessenen Destillat vereinigt. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich, daß diese Vorsichtsmaßregel gewöhnlich unnötig war.

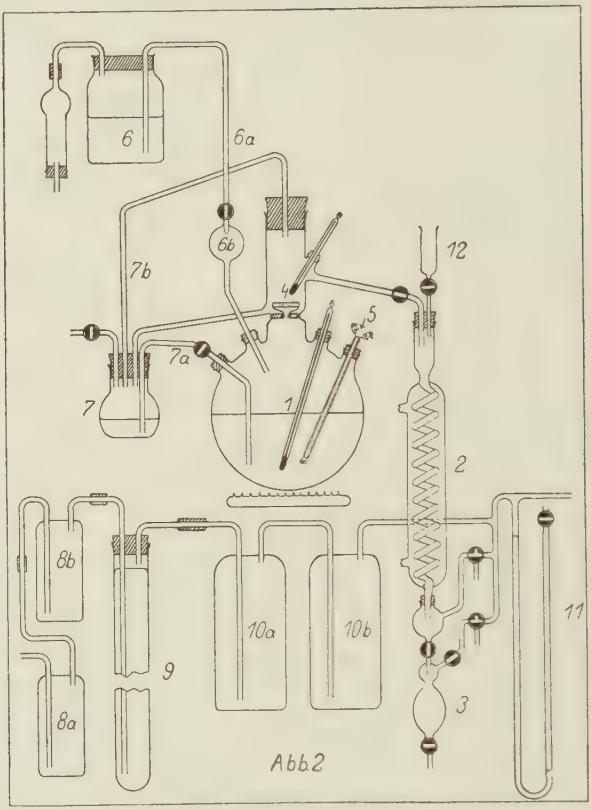


Abb. 2

Das Rühren mit Luft bzw. Stickstoff in normaler Weise hatte trotz verschiedener Verbesserungen keine genau reproduzierbaren Werte ergeben. Daher wurde an Stelle der Gasrührung in die endgültige Apparatur ein als Siedeerleichterer dienender elektrischer Dampfentwickler eingebaut. Er bestand aus einer Platinspirale, deren Enden in eine zum Kolbenboden geführte Glasröhre eingeschmolzen waren; diese trug im Innern die Zuführungsdrähte für den Heizstrom. Die Heizspirale bestand aus 0,1 mm starkem Platin-

draht, hatte 8 cm Länge und wurde mit einer Akkumulatorenbatterie von 8 Volt Spannung bei 2 Ampère geheizt.

Der mit dem beschriebenen Dampffilter ausgerüstete Apparat wurde zunächst zu einer Reihe von Kontrollversuchen benutzt, die der Ermittlung seines Verhaltens gegenüber der Verspritzungsgefahr dienten.

Versuche mit n/10 H_2SO_4 hatten das gleiche negative Resultat wie die früher (S. 8) erwähnten. Kontrollversuche mit Essigsäure gleicher Normalität wiesen ähnliche Streuungen auf, wie sie bei den weiter unten mitgeteilten Versuchen mit Borsäure beobachtet worden sind. Das Bild ist im großen ganzen dem aus den besprochenen Versuchsreihen ähnlich. Er erwies sich mithin als erforderlich, unter gleichen Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Destilliergeschwindigkeit) jeweils eine Reihe von Einzelversuchen auszuführen und aus den Resultaten das Mittel zu bilden. Diese Mittelwerte lassen dann allerdings mit aller wünschenswerten Deutlichkeit die Abhängigkeit des Borsäuregehaltes im Dampf von den gewählten Versuchsbedingungen erkennen.

Die Ursache der eben erwähnten Streuungen in den Einzelergebnissen ist wohl zwanglos in unvermeidlichen Temperaturschwankungen an den Hauptstellen der Dampfkondensation zu suchen. Daß sie bei der flüchtigen Essigsäure und der Borsäure in ähnlicher Weise auftreten, während bei der Schwefelsäuredestillation überhaupt keine Säure in das Destillat übergeht, darf allein schon als Beweis der Flüchtigkeit der Borsäure gewertet werden.

Die mit Hilfe der endgültigen Apparatur gewonnenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 9—18 niedergelegt.

Die Versuche wurden wiederum, wie schon früher, unter verschiedenen Drucken und mit systematisch veränderter Destilliergeschwindigkeit durchgeführt. Einzelversuche mit annähernd gleicher Destilliergeschwindigkeit (die bei der Ausführung unmittelbar aneinander anschlossen) sind zu Gruppen zusammengefaßt, innerhalb deren mit einer gleichförmigen mittleren Destilliergeschwindigkeit gerechnet wird. Dementsprechend werden auch die Borsäuregehalte als Mittelwerte aus den zugehörigen Einzeltitrationen berechnet.

Die Abhängigkeit der Flüchtigkeit der Borsäure von den Versuchsbedingungen ergibt sich also aus der Vergleichung der Resultate dieser Versuchsgruppen.

Tabelle 9.

Versuchsreihe VIII. Druck ca. 750 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 104,2° C. — Dampf 99,4° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	18,00		1,90	
2	12,00		2,10	
3	10,00	13,33	2,50	0,0178
4	9,58		2,52	
5	9,33		2,52	
6	10,50	9,80	2,16	0,0196
7	6,08		2,70	
8	6,25		2,95	
9	6,33		3,15	
10	6,41		3,11	
11	6,33	6,48	3,20	0,0248
12	4,17		4,11	
13	3,75		5,00	
14	4,50		5,56	
15	3,83		6,04	
16	4,17		6.40	
17	4,08		6.35	
18	4,08	4,15	6,25	0,0463
19	3,00		6.50	
20	2,58		9,50	
21	2,75		9.90	
22	2,75		10,00	
23	3,00		11,10	
24	3,00		11.60	
25	2,58	2,58	10,75	0,0807

Tabelle 10.

Versuchsreihe IX. Druck ca. 750 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 104,1° C. — Dampf 99,3° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	12,66		1,80	
2	12,67		1,70	
3	10,76		1,45	
4	10,58		1,80	
5	8,17		1,96	
6	10,83		1,69	
7	10,76		1,90	

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
8	11,83		1,80	
9	12,08		1,75	
10	12,25	12,26	1,75	0,0152
11	6,50		2,26	
12	6,85		2,20	
13	7,00		2,40	
14	7,00		2,60	
15	7,00		2,63	
16	6,81		2,70	
17	5,16	6,63	2,90	0,0218
18	5,50		3,90	
19	5,50		4,10	
20	5,55		3,13	
21	5,33		3,67	
22	5,58		4,42	
23	4,50	5,49	3,58	0,0303
24	4,50		3,92	
25	4,17		3,88	
26	4,16		3,90	
27	4,17		4,20	
28	4,50		4,12	
29	4,50		4,20	
30	4,16		4,20	
31	4,17		4,35	
32	3,00	4,15	4,75	0,0328
33	3,00		5,36	
34	3,00		5,60	
35	3,00		6,00	
36	3,08		6,09	
37	3,17		5,71	
38	3,16	3,07	6,17	0,0478

Tabelle 11.

Versuchsreihe X. Druck ca. 750 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 104,2° C. — Dampf 99,4° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	10,00		2,85	
2	9,75		1,85	
3	10,33		1,45	
4	7,50		1,73	
5	4,50	8,61	2,07	0,0162

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
6	4,00		3,10	
7	4,33		4,00	
8	4,50		4,30	
9	4,50		4,38	
10	4,50		5,00	
11	4,50		5,70	
12	5,33		5,30	
13	4,00		4,92	
14	3,33	4,33	6,11	0,0388
15	3,33		6,55	
16	3,33		7,00	
17	3,33		6,91	
18	3,08		9,01	
19	3,33		8,45	
20	3,33		8,55	
21	3,33	3,32	9,00	0,0659

Tabelle 12.

Versuchsreihe XI. Druck ca. 750 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 104,0° C. — Dampf 99,3° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	9,70		1,85	
2	10,33		1,45	
3	8,75		1,40	
4	7,50	9,70	1,73	0,0131
5	4,50		2,07	
6	4,00		3,11	
7	4,33		4,00	
8	4,50		4,30	
9	4,50		5,00	
10	4,50		4,48	
11	4,50	4,40	6,80	0,0346
12	5,33		5,30	
13	4,00		4,92	
14	3,33		6,11	
15	3,33		6,33	
16	3,33		7,00	
17	3,33		6,91	
18	3,09		9,01	
19	3,33		7,55	
20	3,33		8,55	
21	3,33	3,57	9,10	0,0579

Tabelle 13.

Versuchsreihe XII. Druck: 334 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 82,5° C. — Dampf 77,1° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	11,42		0,86	
2	11,25		0,85	
3	11,25		0,57	
4	9,50		0,53	
5	10,85	10,85	0,56	0,0054
6	6,00		0,94	
7	6,50		1,26	
8	9,00		1,20	
9	8,50		1,15	
10	7,66		1,20	
11	7,17		1,06	
12	9,33	7,74	1,19	0,0092
13	4,50		1,58	
14	4,68		1,87	
15	4,60		2,16	
16	4,15		2,39	
17	4,00		2,35	
18	3,50	4,22	3,56	0,0213
19	3,66		1,90	
20	3,17		3,79	
21	3,17		4,44	
22	3,17		3,86	
23	5,17		4,30	
24	3,08	3,40	4,75	0,0315
25	3,00		5,30	
26	3,08		5,70	
27	3,08		6,10	
28	3,00		7,40	
29	3,09		6,65	
30	2,75		6,20	
31	2,50	2,92	7,30	0,0520

Tabelle 14.

Versuchsreihe XIII. Druck: 550 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 95,1° C. — Dampf 90,0° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	10,18		1,63	
2	10,92		1,15	

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
3	10,50		1,10	
4	10,25		1,10	
5	8,66		1,68	
6	8,66	11,25	1,10	0,0105
7	7,50		1,87	
8	8,50		0,45	
9	6,17		0,90	
10	5,25		2,45	
11	5,05		2,37	
12	5,08		2,63	
13	5,00	6,07	2,80	0,0140
14	2,92		4,95	
15	3,50		5,35	
16	3,33		4,75	
17	3,17		5,25	
18	3,35	3,25	5,76	0,0440

Tabelle 15.

Versuchsreihe XIV. Druck: 550 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 95,1° C. — Dampf 90,5° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	11,00		1,41	
2	10,25		1,20	
3	9,85		1,51	
4	11,75		1,79	
5	11,50	10,67	0,70	0,0011
6	9,50		2,00	
7	7,08		2,50	
8	7,66		2,15	
9	7,50		2,45	
10	7,40		1,40	
11	7,17		1,35	
12	6,85	7,59	1,48	0,0121
13	6,75		1,71	
14	5,00		1,65	
15	4,50		2,65	
16	4,45		2,83	
17	4,50		2,90	
18	4,50		3,15	
19	4,45		3,38	
20	4,50		3,73	
21	4,30		3,44	
22	4,18	4,68	4,75	0,0244

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
23	2,75		6,45	
24	2,66		6,80	
25	2,85		9,10	
26	2,85		8,75	
27	2,50		9,32	
28	2,66	2,71	12,74	0,0722

Tabelle 16.

Versuchsreihe XV. Druck: 944 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 110,5° C. — Dampf 105,3° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	10,05		1,71	
2	8,00		2,04	
3	7,00		2,18	
4	6,00		2,56	
5	8,50		2,28	
6	9,17		2,40	
7	8,75		2,10	
8	9,84	8,41	1,80	0,0164
9	7,33		2,11	
10	7,07		2,41	
11	7,07		2,70	
12	7,33		2,71	
13	5,50	6,86	2,98	0,0211
14	4,17		4,50	
15	4,41		5,40	
16	4,66		5,11	
17	5,00	4,56	4,34	0,0394
18	3,66		4,40	
19	2,95		4,40	
20	2,94		5,70	
21	2,92		7,15	
22	2,50		8,13	
23	2,60		9,07	
24	2,50		12,55	
25	2,50	2,76	26,80	0,0813

Tabelle 17.

Versuchsreihe XVI. Druck: 937 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 110,0° C. — Dampf 105,2° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	7,33		2,45	
2	9,00		2,12	
3	6,50		3,76	
4	6,75		3,98	
5	6,50		4,36	
6	6,57		3,45	
7	6,25		3,40	
8	6,17		4,15	
9	6,17		4,11	
10	6,50		3,75	
11	5,66	6,67	3,82	0,0281
12	5,00		4,58	
13	5,00		4,78	
14	5,25		4,75	
15	5,25		4,75	
16	4,58	4,65	4,40	0,0379
17	4,00		5,19	
18	4,17		5,22	
19	4,17		5,01	
20	4,08		5,30	
21	4,08		5,53	
22	4,00		5,81	
23	3,75		4,38	
24	4,00		5,50	
25	4,25		5,71	
26	3,92	4,02	6,04	0,0438
27	3,35		6,19	
28	3,17		8,00	
29	3,42		8,45	
30	3,50		7,85	
31	3,58		7,52	
32	3,00		7,90	
33	3,00		8,58	
34	2,86		8,31	
35	2,83		8,41	
36	3,00	3,07	7,43	0,0646
37	2,75		7,65	
38	2,50		8,40	
39	2,75		8,30	
40	2,75		7,60	
41	2,41		7,65	
42	2,50		8,10	
43	2,41		7,90	

Tabelle 17 (Fortsetzung).

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
44	2,33		6,55	
45	2,41		7,40	
46	2,50		6,90	
47	2,50		7,30	
48	2,50		7,50	
49	2,50		7,20	
50	2,58		7,80	
51	2,58		7,40	
52	2,58		8,20	
53	2,58		8,20	
54	2,50		7,70	
55	2,41		8,20	
56	2,50	2,52	8,20	0,0624

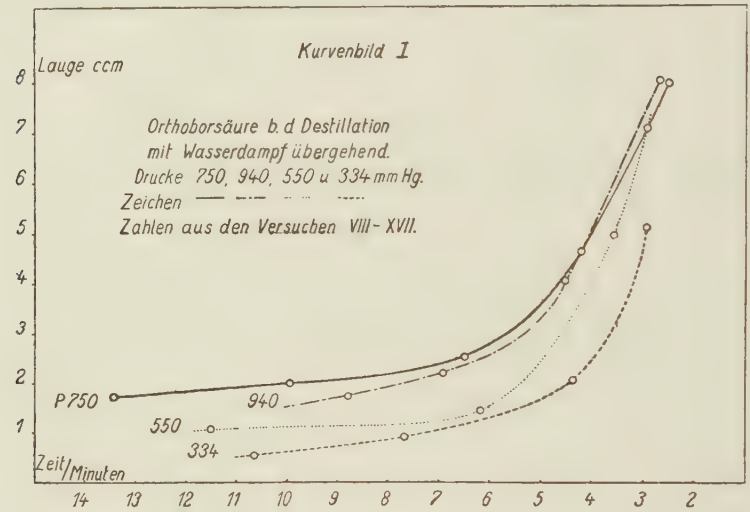
Tabelle 18.

Versuchsreihe XVII. Druck: 937 mm Hg.
Temperaturen: Flüssigkeit 110,0° C. — Dampf 105,3° C.

Nr.	Destillierzeit (Min.)	Zeitmittel	Lauge ccm	mMole Borsäure (Mittel)
1	3,50		4,49	
2	3,16		4,62	
3	3,17		5,76	
4	3,25		5,78	
5	2,66	3,27	6,45	0,0442
6	2,75		6,99	
7	2,75		7,70	
8	2,75		7,75	
9	2,83		7,95	
10	2,82		7,50	
11	2,82		7,39	
12	2,33		8,21	
13	2,25		8,30	
14	2,25		8,31	
15	2,25		8,70	
16	2,25		9,31	
17	2,16		9,10	
18	2,17		8,75	
19	2,17		9,25	
20	2,00	2,44	8,71	0,0673

C. Die Betrachtung der Ergebnisse der Destillation.

Auf dem Kurvenbild 1 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen VIII—XVII graphisch dargestellt. Sie bestätigen die durch die Vorversuche im Abschnitt A erbrachten Beweise für die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdampf.



Man erkennt im Verlauf der Flüchtigkeitskurven (Isobaren), welche die Abhängigkeit der in je 20 ccm Destillat enthaltenen Borsäuremengen (gemessen durch die verbrauchten Kubikzentimeter Titriermittel) von der Destillierzeit darstellen, und zwar für die Versuchsdrucke ca. 940, 750, 550 und 334 mm Hg, die Neigung zum Konvergieren gegen einen gemeinsamen Wert mit steigender Destilliergeschwindigkeit. Der an sich unverkennbare Einfluß des Versuchsdruckes wird also mit zunehmender Geschwindigkeit mehr und mehr ausgeschaltet. Ein Ansteigen der Versuchstemperatur, wie es bei der Steigerung des Druckes von 334 über 550 auf 750 mm Hg erfolgt, vermehrt zunächst die Flüchtigkeit der Borsäure aus ihrer wäßrigen Lösung, wie das nur der Erwartung entspricht. In der Abhängigkeit von der Destilliergeschwindigkeit aber gibt sich ein neuer Einfluß zu erkennen. Wenn man

nicht etwa mit der Wirkung lokaler Überhitzung bei der Entstehung der Dampfblasen rechnen will (eine Annahme, die kaum als entscheidend gelten darf), wird man nicht umhin können, der Geschwindigkeit, mit der das Borsäure-Wasserdampfgemisch dem Kühler und damit der Kondensation zugeführt wird, eine entscheidende Rolle zuzuschreiben. So wenig durchsichtig diese zunächst erscheinen mag, so ist an einem solchen Einflusse doch kaum zu zweifeln, zumal da, wie hier vorgreifend bemerkt werden möge, auch die später zu erörternden Versuche mit fester Borsäure und Wasserdampf ganz analoge Ergebnisse geliefert haben. Es scheint also, daß der Dampf der Borsäure keine unbeschränkte Lebensdauer hat, und in diesem Sinne könnte auch die an sich befremdliche Beobachtung gedeutet werden, daß die Flüchtigkeitskurve für ca. 940 mm Hg, die entsprechend der höheren Versuchstemperatur über der für 750 mm Hg festgestellten Kurve liegen sollte, in Wirklichkeit unter ihr liegt. Der Gedanke einer thermischen Veränderlichkeit des Borsäuredampfes, die zur Verminderung der beobachteten Flüchtigkeit führt, liegt also recht nahe.

Der Konvergenzpunkt der Flüchtigkeitskurven liegt bei etwa 8 ccm Lauge auf 20 ccm Destillat und entspricht einer Destillierzeit von etwa 2½ Minuten. Dieses Ergebnis läßt eine Vergleichung mit den von R. Nasini und F. Ageno[1]) mitgeteilten Destillationsversuchen zu. Allerdings machen die genannten Autoren keine Angaben über die von ihnen eingehaltene Destilliergeschwindigkeit. So ist denn auch nicht weiter auffallend, daß unter verschiedenen Bedingungen, trotz gleicher Konzentration der Lösung und gleichem Versuchsdrucke, beträchtlich schwankende Ergebnisse erzielt worden sind. Für eine 10%ige Lösung finden sich z. B. Borsäuregehalte von 0,16‰ bis 0,27‰ im Destillat. Als Mittelwert errechnet sich ein Gehalt von 0,20‰ oder rund 6 mMolen auf 100 Mole Wasser im Destillat; der oben genannte Wert von 8 ccm Lauge auf 20 ccm Destillat entspricht (wohl zufällig) einem Verhältnis von ebenfalls gerade von 6 mMolen Borsäure auf 100 Mole H_2O. Hierbei sei erwähnt, daß nach Nasini und Ageno eine gesättigte Borsäurelösung, unter normalen Bedingungen siedend, ein Destillat mit 0,39‰ Borsäure oder 11,3 mMolen auf 100 Mole Wasser liefert.

[1]) Gazz. **43**, 252 (1913).

Wie oben bereits erwähnt, ist auf die Verwendung bei Siedetemperatur gesättigter Lösung für die eigenen Destillierversuche verzichtet worden. Die Begründung liegt in den eigenartigen und noch unerklärten Anomalien, welche gesättigte Lösungen von Borsäure in Gegenwart von Bodenkörper beim Sieden zeigen. N a s i n i und A g e n o berichten eingehend über dieses merkwürdige Phänomen, ohne eine Deutung der hier scheinbar vorliegenden Abweichung von der Phasenregel geben zu können. Nach Lage der Dinge wäre es unzweckmäßig gewesen, die Grundlage der Versuche durch Einbeziehung dieser noch rätselhaften Zusammenhänge unnötig zu komplizieren. Es wurde vielmehr bewußt auf die Einführung der Lösungskonzentration als Variablen verzichtet und als Grundlage die e i n e oben genannte Konzentration beibehalten. Die Erscheinungen bieten auch so noch genug des Merkwürdigen und Auffallenden.

Es liegt an sich nahe, die Beobachtungen hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen der Borsäureflüchtigkeit und der Destilliergeschwindigkeit mit Verschiedenheiten der Temperaturen in der Flüssigkeit und im Dampfraume bei rascherem und langsamerem Destillieren in Zusammenhang zu bringen. Hierfür ergibt sich jedoch kein Anhalt in den tatsächlichen Beobachtungen; die genannten Temperaturen sind von der Destillationsgeschwindigkeit praktisch unabhängig.

Dagegen ist vielleicht folgende Deutung der Erscheinungen möglich: Das Gemisch von Borsäuredampf und Wasserdampf muß das Glasfrittenfilter im Kolbenhalse passieren, und zwar je nach dem Vorsuchsdrucke bei niederer oder höherer Temperatur. Wie man aus der Lage der Flüchtigkeitskurve für ca. 940 mm Hg zu der für 750 mm Druck ersehen kann, macht die bei steigenden Drucken zunächst beobachtete Zunahme der Borsäureflüchtigkeit (siehe die Kurven für 334, 550 und 750 mm Druck) weiterhin einer Abnahme der Flüchtigkeit Platz. Es ist wahrscheinlich, daß daran die den Druckanstieg begleitende Temperaturerhöhung schuld ist, und zwar in dem Sinne, daß der Borsäuredampf, vermutlich bei seiner Berührung mit dem Glase, einen thermischen Zerfall erleidet.

Man darf wohl annehmen, daß das Dampfgemisch beim Passieren der Filterkapillaren in verstärktem Maße einem solchen Zerfall unterliegt, wobei dieser um so niedriger bleibt, je rascher der Dampf das Filter passiert. Wenn man

dann noch berücksichtigt, daß höhere Temperatur (infolge höheren Versuchsdruckes) und höherer Borsäuregehalt den thermischen Zerfall begünstigen werden, so wird es qualitativ verständlich, daß im Gegeneinanderwirken dieser verschiedenen Faktoren eine Konvergenz der Flüchtigkeitskurven zustande kommt.

Daß das Glasfrittenfilter in dem vorstehend angedeuteten Sinne wirkt, ergibt sich aus einer Gegenüberstellung der in der primitiven Versuchsanordnung (ohne Glasfilter) und der in der endgültigen Anordnung (mit Glasfilter) für sonst gleiche Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate.

Tabelle 19.

Druck 750 mm Hg. mMole Borsäure auf 20 ccm Destillat.

Destillierzeit	ohne Glasfilter	mit Glasfilter
ca. 6,5 Minuten	ca. 0,05 (Tab. 8, II/III)	0,025 (Tab. 7/11)
ca. 5,0 Minuten	ca. 0,055 (Tab. 8, V)	0,027 (interpoliert aus Kurvenblatt 1)
ca. 3,0 Minuten	ca. 0,07 (Tab. 8, VI)	0,05 (Tab. 10, 32/38)

Es ist also unverkennbar, daß die Einschaltung des Glasfilters unter sonst gleichen Vorbedingungen den Borsäuregehalt des Destillates wesentlich verringert. Damit erfährt aber die oben eingeführte Deutung eine erhebliche Stützung.

Eine weitere Möglichkeit zur Deutung der in Rede stehenden Erscheinung würde die Annahme bieten, daß Borsäure aus dem Dampfgemisch nicht (oder nicht nur) infolge thermischen Zerfalles, sondern durch Reaktion mit dem Glase verschwindet. Daß eine solche Reaktion tatsächlich auftritt, beweisen Beobachtungen, die weiter unten (S. 61) mitgeteilt werden. In welchem Umfange sie freilich hier mitwirken können, läßt sich schwer angeben, so daß die Frage nach den Ursachen des Verschwindens von Borsäure aus dem Dampfe vorläufig noch offen bleibt.

2. Versuche über die Flüchtigkeit kristallisierter Borsäure nach der dynamischen Methode.

Nachdem die Flüchtigkeit von Borsäure mit Wasserdampf grundsätzlich festgestellt war, schien es wesentlich, zu wissen, welche Art von Borsäure mit Wasserdampf flüchtig ist, ob die Ortho- oder die Metaborsäure, die unter den gegebenen Verhältnissen als allein in Frage kommend angesehen werden konnten. Die Beantwortung dieser Frage, oder vielmehr das Suchen nach der Antwort, war schon deshalb erschwert, weil die Literatur über die Orthoborsäure wenig brauchbare Angaben hinsichtlich ihres physikalischen Verhaltens gibt, während bei der Metaborsäure nicht einmal Angaben zu ihrer einwandfreien Herstellung bekannt sind. Im wesentlichen wird darauf hingewiesen, daß die Orthoborsäure um 100° C herum sich in Metasäure verwandle. Z. B. schreibt Lescoeur[1]), daß die Orthosäure bei 100° Wasser unter konstantem Dampfdruck abgebe, und die Bildung von Metasäure an einem starken Absinken des Dampfdruckes zu erkennen sei. Dann, nach Bildung der Metasäure, bleibe der Dampfdruck wieder konstant. Nasini und Ageno[2]) geben auf Grund ihrer Versuche im Dilatometer an, daß sich die Orthosäure bei 107—108° C in Metasäure umwandle und diese bei 138—140° in Pyro-(Tetra-)Borsäure: $H_2B_4O_7$.

Versucht man aber auf Grund der Literaturangaben die Metasäure herzustellen, so erhält man stets Gemische der drei Säuren, die in anderen Lösungsmitteln als Wasser unlöslich sind und mit diesem stets wieder reine Orthosäure liefern.

Es ist notwendig, bei Betrachtungen über das thermische Verhalten der Orthoborsäure, sich klar zu machen, daß zwei verschiedene Vorgänge nebeneinander verlaufen. Zunächst besitzt Orthoborsäure bei jeder Temperatur einen gewissen Zersetzungsdruck, der ihrem Zerfalle in Wasserdampf und das nächste Entwässerungsprodukt als Gleichgewichtsdruck entspricht. Daneben wird sich auch der Dampfdruck der unzersetzten Orthoborsäure auswirken können, und über das Zersetzungsgleichgewicht zwischen Dampfphase (Wasserdampf) und zwei festen Phasen muß

[1]) Ann. Chim. Phys. (6), **19**, 35 (1890).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. **69**, 485 (1909).

sich das Dampfdruckgleichgewicht der unzersetzten Orthoborsäure und ein etwaiges Zersetzungsgleichgewicht ihres Dampfes überlagern.

Aus den bisher vorliegenden Literaturangaben lassen sich kaum mehr als allgemeine Vermutungen über das Vorhandensein derartiger Gleichgewichtskombinationen aufstellen. Wenn auch das Übergehen von Borsäure mit Wasserdämpfen, die über die feste Orthoborsäuresäure geleitet wurden, festgestellt worden ist, so blieb doch die Frage unbeantwortet, ob hierbei ein Zerfall der Orthosäure eintritt oder nicht. Klarheit darüber ist erst dann zu gewinnen, wenn genaue Angaben über den Zersetzungsdruck (Gleichgewichtsdruck) über fester Orthoborsäure zur Verfügung stehen. Versuche dieser Art (auf statischem Wege) sind von Lescoeur ausgeführt worden.

Nach ihm hat die Orthoborsäure bei Zimmertemperatur noch keinen wesentlichen Zersetzungsdruck. Er gibt ihn mit 1,8 mm Hg bei 5° C und mit 2 mm bei 20° an; weiterhin erfolgt langsamer Anstieg bis zu 60 mm bei 100° und 242 mm bei 128° C.

Nach fremden und eigenen Erfahrungen mit der Flüchtigkeit der Borsäure aus ihren Lösungen war damit zu rechnen, daß der Anteil des eigentlichen Borsäuredampfdruckes an dem sich über fester Orthoborsäure einstellenden Zersetzungsgleichgewichtsdrucke ganz minimal ist. So hat auch Lescoeur bei seinen statischen Versuchen keine merkliche Flüchtigkeit der unzersetzten Orthoborsäure beobachtet.

Unter diesen Umständen kam ein statisches Verfahren für die Messung des Borsäure-Dampfdruckes nicht in Frage. Dagegen war zu erwarten, daß bei einer dynamischen Messung des Zersetzungsdruckes der Orthoborsäure sich gleichzeitig (aus den mitgeführten Borsäuremengen) ein Anhalt für die Flüchtigkeit der unzersetzten, festen Orthoborsäure würde gewinnen lassen. Es wurde daher zunächst ein dynamisches Meßverfahren angewandt.

A. Die Apparatur.

Die Apparatur bestand aus einem in einem Heizbad gelagerten Arbeitsrohr, das mit Orthoborsäure gefüllt war. Als Träger der sich entwickelnden Dämpfe diente Knallgas, das in einem vorgeschalteten schliffverbundenen Coulometer er-

zeugt wurde. Als Aufnahmegefäß für Wasser und Borsäure dienten schliffverbundene U-Rohre, die in einer Kohlensäure-Alkoholmischung gekühlt wurden. Coulometer und Vorlagen waren so abgemessen, daß ihre Gewichte auf den üblichen analytischen Wagen bestimmt werden konnten. Die Stromkontrolle des Coulometers erfolgte durch ein Ampèremeter, die genaue Bestimmung des erzeugten Knallgases aus dem Gewichtsverlust des Coulometers. Der Inhalt der Vorlagen wurde nach der Wägung jeweils mit kohlensäurefreiem Wasser aufgenommen und der Borsäuregehalt in bekannter Weise durch Barytlauge festgestellt. Die Temperatur der Bäder, die aus Wasser oder aus wässeriger Glyzerinlösung bestanden, wurden durch Sieden am Rückflußkühler konstant gehalten.

Eine Skizze der Apparatur gibt Abbildung 3.

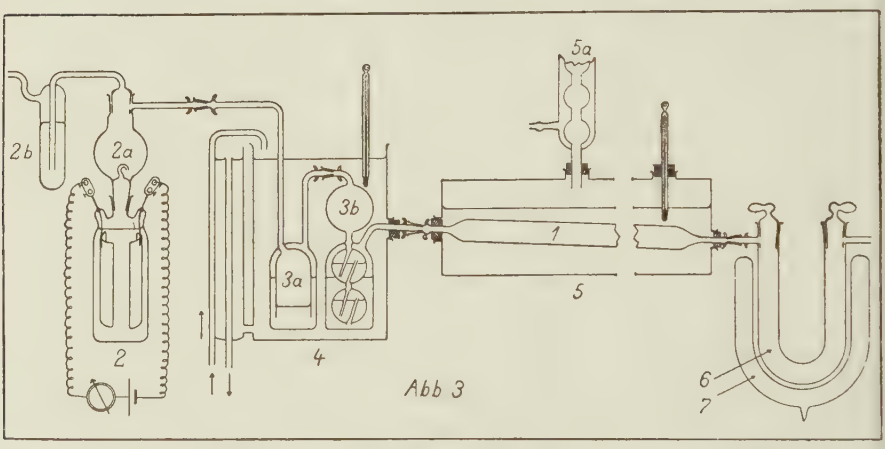


Abb 3

Bestandteile:

1 = Arbeitsrohr,
2 = Coulometer mit Verbindungen zur Stromquelle, Ampèremeter usf.,
2a = Trockengefäß mit Phosphorpentoxydfüllung,
2b = Sicherheitsrohr mit Hg-Füllung,
3a u. 3b = Sättigungsgefäße (wurden nur für die im Abschnitt C beschriebenen Versuche zur Darstellung der Metaborsäure gebraucht),
4 = Thermostat der Sättigungsgefäße,

5 = Heizbad mit Kühler usf. (Rückflußkühler 5a),
6 = Vorlagenrohr,
7 = Dewarsches Gefäß für dieses.

Das Arbeitsrohr (1) wurde mit Orthoborsäure gefüllt und an den beiden Enden mit Stopfen aus Glaswolle versehen. Dann wurde es in das Heizbad eingesetzt, an dessen Tuben Korkstopfen den erforderlichen Abschluß brachten. Nachdem die als Heizbad dienende Glyzerinlösung oder an deren Stelle das Wasser eingefüllt war, wurde das Arbeitsrohr an seinen Schliffenden mit den bezüglichen Schliffen der vorgelegten U-Rohre (6) bzw. des Coulometers (2) verbunden. Alsdann wurde erhitzt und der Strom eingeschaltet. Als Stromquelle diente eine 8 Volt-Batterie. Die Zwischenmessungen bzw. Wägungen waren so vorbereitet, daß nur eine möglichst kurze Unterbrechung stattfand. Der Gebrauch von Wechselvorlagen in besonderen Versuchen ermöglichte fortlaufende Arbeitsweise.

Das Coulometer (2) besaß Platineinschmelzungen mit Nickel-Netzelektroden. Als Elektrolyt diente 20%ige Kalilauge. Das Knallgas wurde durch ein angeschliffenes Trockengefäß (3a) getrocknet. Ein mit Quecksilber gefülltes Sicherheitsrohr diente zur Kontrolle auf regelmäßigen Durchgang des Transportgases.

B. Ergebnisse der dynamischen Druckbestimmungen.

Mit der vorstehend beschriebenen Apparatur wurden 14 Versuche ausgeführt. Über diese ist im allgemeinen noch folgendes zu sagen:

Die Versuche I—VII hatten eine und dieselbe Füllung. Das Arbeitsrohr wurde im ganzen ca. 32 Stunden erhitzt, jedoch nicht fortlaufend, sondern es wurde stets erst nach dem Vorliegen des Resultates zum neuen Versuche geschritten.

Nach Beendigung des Versuches VII wurde das Arbeitsrohr aus dem Thermostaten genommen und einer genauen Besichtigung unterzogen. Die ersten zwei Drittel des Rohrinhaltes waren gesintert. Die Kristallform der gesinterten Masse unterschied sich ganz auffällig von der für Orthoborsäure charakteristischen; augenscheinlich war Metaborsäure entstanden.

Bei den Versuchen VIII—XI wurden die bereits erwähnten Wechselvorlagen benutzt, so daß diese Versuche unmittelbar aneinander angeschlossen werden konnten. Nach der Herausnahme des Rohres zeigten sich im ersten Drittel analoge Veränderungen, wie am Schlusse der Versuchsreihe I bis VII.

Die bisherigen Versuche waren mit grob kristallisierter Borsäure ausgeführt worden. Da man von der Vergrößerung der Oberfläche eine raschere und sichrere Einstellung des Gleichgewichtes erwarten durfte, wurde eine neue Füllung, diesmal in Gestalt von gepulverter Substanz, in den Apparat gegeben und fortlaufend 12½ Stunden behandelt (Versuche XII—XIV). Der Erfolg entsprach jedoch nicht den Erwartungen, vielmehr ergaben sich niedrigere Druckwerte als vorher. Die Erklärung dafür dürfte in räumlich-mechanischen Umständen zu suchen sein. Das Pulver verstopft das Arbeitsrohr weitgehend und nötigt das Gas, sich seinen Weg durch verhältnismäßig wenige Kanäle zu suchen, an deren Wand dann vorzeitig Erschöpfung der zersetzlichen Orthoborsäure eintritt.

Es folgen nunmehr die Ergebnisse der Versuche I—XIV. Ein Berechnungsbeispiel ist Versuch I angefügt.

Versuch I.

Druck	747,6 mm Hg
Temperatur	99,5° C
Ampère	1,4
Zeit	3,40 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,525 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1760 g
Verbrauchte Lauge	6,73 ccm
deren Faktor	0,008158
Molgewicht der Orthoborsäure	61,84
Molgewicht des Wassers	18,016

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,325 mm Hg
für pH_2O = 52,4 mm Hg

Berechnungsbeispiel: Die Berechnung der Teildrucke von Wasserdampf und Borsäuredampf aus den Versuchen I bis XIV wurde folgendermaßen durchgeführt:

Unter der Annahme normaler Dampfdichten verhalten sich die Partialdrucke von Borsäure, Wasserdampf und Knallgas wie deren molare Mengen. Diese aber ergeben sich z. B. bei Versuch I wie folgt: 6,73 ccm Barytlauge, F. = 008158 entsprechen 0,0552 mMolen oder mal 61,84 = 0,00342 g Orthoborsäure.

Auf das Wasser im U-Rohr entfallen somit

$$\begin{array}{l} 0{,}1760 \\ -\,0{,}0034 \\ \hline = 0{,}1726 \text{ g} \end{array} \quad \text{oder} \quad \frac{0{,}1726 \times 1000}{18{,}016} = 9{,}581 \text{ mMole;}$$

an Knallgas sind vorhanden:

$$\frac{1{,}525 \times 1000 \times 3}{18{,}016 \times 2} = 127{,}0 \text{ mMole.}$$

Die Gesamtzahl der mMole ist also

$$\begin{array}{r} 127{,}0 \\ 9{,}581 \\ 0{,}055 \\ \hline 136{,}643 \end{array}$$

und die Partialdrucke sind

für Borsäure

$$\frac{747{,}6 \times 0{,}0552}{136{,}6} = 0{,}325 \text{ mm Hg und}$$

für Wasserdampf

$$\frac{747{,}6 \times 9{,}581}{136{,}6} = 52{,}4 \text{ mm Hg.}$$

Versuch II.

Druck	746,7 mm Hg
Temperatur	99,5° C
Ampère	1,10
Zeit	3,14 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,4942 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1651 g
Verbrauchte Lauge	5,49 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,251 mm Hg
für pH_2O = 50,4 mm Hg

Versuch III.

Druck	743,1 mm Hg
Temperatur	99,2° C
Ampère	0,51
Zeit	6,0 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,0607 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1156 g
Verbrauchte Lauge	4,09 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,262 mm Hg
für pH_2O = 49,5 mm Hg

Versuch IV.

Druck	742,6 mm Hg
Temperatur	99,2° C
Ampère	0,50
Zeit	6,15 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,1740 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1128 g
Verbrauchte Lauge	4,35 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,223 mm Hg
für pH_2O = 48,3 mm Hg

Versuch V.

Druck	742,9 mm Hg
Temperatur	109,1° C
Ampère	0,80
Zeit	4,0 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,0606 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,2593 g
Verbrauchte Lauge	9,37 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,632 mm Hg
für pH_2O = 116,9 mm Hg

Versuch VI.

Druck	740,0 mm Hg
Temperatur	109,1° C
Ampère	0,80
Zeit	4,15 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,1608 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,2433 g
Verbrauchte Lauge	11,40 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,719 mm Hg
für pH_2O = 101,9 mm Hg

Versuch VII.

Druck	740,8 mm Hg
Temperatur	109,3° C
Ampère	0,8
Zeit	5,0 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,3502 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,2437 g
Verbrauchte Lauge	10,90 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,524 mm Hg
für pH_2O = 78,0 mm Hg

Neue Füllung, aneinander anschließende Versuche.

Versuch VIII.

Druck	742,1 mm Hg
Temperatur	99,1° C
Ampère	0,8
Zeit	4,00 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,0514 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0984 g
Verbrauchte Lauge	0,88 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,057 mm Hg
für pH_2O = 43,3 mm Hg

Versuch IX.

Druck	741,8 mm Hg
Temperatur	99,1° C
Ampère	0,79
Zeit	4,10 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,0054 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0953 g
Verbrauchte Lauge	2,69 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,183 mg Hg
für pH_2O = 43,5 mm Hg

Versuch X.

Druck	744,2 mm Hg
Temperatur	99,3° C
Ampère	0,51
Zeit	5,45 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,0874 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1152 g
Verbrauchte Lauge	2,24 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,140 mm Hg
für pH_2O = 48,6 mm Hg

Versuch XI.

Druck	745,4 mm Hg
Temperatur	99,3° C
Ampère	0,51
Zeit	5,45 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,0158 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1118 g
Verbrauchte Lauge	1,52 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,101 mm Hg
für pH_2O = 51,7 mm Hg

Neue Füllung, gepulvert.

Versuch XII.

Druck	743,4 mm Hg
Temperatur	99,3° C
Ampère	0,51
Zeit	4,30 h
Gewichtsverlust Coulometer	0,8652 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0274 g
Verbrauchte Lauge	0,21 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,017 mm Hg
für pH_2O = 40,4 mm Hg

Versuch XIII.

Druck	741,1 mm Hg
Temperatur	99,2° C
Ampère	0,51
Zeit	4,30 h
Gewichtsverlust Coulometer	0,8482 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0594 g
Verbrauchte Lauge	1,08 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,088 mm Hg
für pH_2O = 32,8 mm Hg

Versuch XIV.

Druck	739,3 mm Hg
Temperatur	99,1° C
Ampère	0,51
Zeit	4,30 h
Gewichtsverlust Coulometer	0,7480 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0517 g
Verbrauchte Lauge	1,00 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 = 0,092 mm Hg
für pH_2O = 32,1 mm Hg

Eine Übersicht über die Ergebnisse der vorstehenden Versuche ist in Tabelle 20 gegeben.

Tabelle 20.

Versuchs-Nummer	Versuchs-Druck	Temperatur	Dampfdruck (mm Hg) Borsäure	Wasser	
I	747,6 mm Hg	99,5° C	0,302	52,4	
II	746,7	99,5	0,251	50,4	
III	743,1	99,2	0,262	49,5	
IV	742,6	99,2	0,223	48,3	Dieselbe Füllung
V	742,9	109,1	0,632	116,9	
VI	740,0	109,1	0,719	101,9	
VII	748,8	109,3	0,524	78,0	
VIII	742,1	99,1	0,057	43,3	
IX	741,8	99,1	0,183	43,5	Neue Füllung
X	744,2	99,3	0,140	48,6	
XI	745,4	99,3	0,101	51,7	
XII	743,4	99,3	0,017	40,4	Desgl. gepulverte Borsäure
XIII	741,4	99,2	0,088	32,8	
XIV	739,3	99,1	0,092	32,1	

Die Betrachtung der vorstehenden Zusammenstellung ergibt folgendes Bild:

Die höchsten bei rund 100° C beobachteten Wasserdampfdrucke (zwischen 50 und 55 mm Hg liegend) nähern sich merklich dem von Lescoeur als Gleichgewichtsdruck angegebenen Werte von rund 60 mm Hg. Die Konstanz ist aber durchaus unbefriedigend. In der ersten Gruppe der Versuche (I—IV) zeigt der Wasserdampfdruck sinkende Tendenz, in der dritten Reihe (Versuch VIII—XI) steigende). Die Borsäuredampfdrucke folgen im großen ganzen der Bewegung der Wasserdampfdrucke. Auch bei der zweiten Gruppe (V bis VII), die bei etwas höherer Temperatur ausgeführt wurde, tritt fallende Tendenz zutage. Das Herausfallen der Ergebnisse in der vierten Gruppe (Versuche XII—XIV) ist bereits oben diskutiert worden.

Daß die Orthoborsäure selbst auch in kristallisiertem Zustande eine gewisse Flüchtigkeit besitzt, kann nach den Ergebnissen der vorstehenden Versuche nicht bezweifelt werden. Sichere, quantitative Angaben lassen sich jedoch bei der schwankenden Natur der Resultate nicht ableiten. Auch hinsichtlich der Bestimmung des Zersetzungsdruckes (Wasserdampfdruckes) ist die hier angewandte dynamische Methode augenscheinlich unzulänglich. Es erwies sich daher als notwendig, zur Messung des Zersetzungsdruckes eine

statische Methode auszuarbeiten (in Anlehnung an die Versuche von Lescoeur).

Die Feststellung des Zersetzungsdruckes der Orthoborsäure eröffnet dann einen Weg zur Messung der Eigenflüchtigkeit der Orthoborsäure unter Bedingungen, unter denen sie der Zersetzung nicht unterliegt. Versuche dieser Art werden weiter unten beschrieben werden.

Die zu den vorstehenden Versuchsreihen benutzte Apparatur wurde weiterhin zur Darstellung von Metaborsäure aus Orthoborsäure benutzt, während die Druckmessungen der Orthoborsäure hier zunächst abgebrochen wurden.

C. Die Überführung von Orthoborsäure in Metaborsäure.

Die bei den Versuchen zur Messung des Dampfdruckes der Orthoborsäure sowie ihres Zersetzungsdruckes gelegentlich gemachte Beobachtung, daß sich im Zersetzungsrohr augenscheinlich Metaborsäure gebildet hatte, legte den Gedanken nahe, das benutzte Verfahren, sinngemäß abgeändert, zur Darstellung reiner, von Orthoborsäure einerseits und Pyroborsäure andererseits freier Metaborsäure zu benutzen.

Zu diesem Zwecke wurde folgendermaßen vorgegangen: Der Apparat, der zur Ermittlung von Druckwerten nach der dynamischen Methode hatte dienen sollen, wurde mit neuer Borsäure beschickt, worauf zwischen Coulometer und Arbeitsrohr Sättigungsgefäße, die mit Wasser gefüllt waren, eingeschaltet wurden (siehe Apparatbeschreibung). Die Sättigungsgefäße wurden auf bestimmten Temperaturen gehalten, welche so gewählt wurden, daß die Spannung des vom Knallgase mitgeführten Wasserdampfes unterhalb des Zersetzungsdruckes der Orthosäure, aber oberhalb des vermutlichen Zersetzungsdruckes der Metasäure liegen mußte. Gewählt wurde im Mittel ein Wasserdampfdruck von 12 mm Hg. Dieser Wert wurde zunächst mehr gefühlsmäßig eingeführt, und zwar in der Annahme, daß bei etwa 100° C der Zersetzungsdruck der Metasäure wesentlich tiefer liegen müsse. Daß der Zersetzungsdruck der Orthosäure bei dieser Temperatur bedeutend höher ist, ergibt sich sowohl aus den Messungen von Lescoeur, als auch aus den oben mit-

geteilten (vorläufigen) Ergebnissen der dynamischen Bestimmungen. Die weiter unten aufgeführten Beobachtungen bestätigten, wie hier vorgreifend gesagt sei, die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit der getroffenen Wahl.

Es war folgender Gang der Versuche zu erwarten: Solange als noch Orthoborsäure im Zersetzungsrohre vorhanden ist, muß wegen deren relativ hohen Zersetzungsdruckes das aus dem Zersetzungsrohre austretende Knallgas mehr Wasserdampf mitführen, als es beim Eintritt in das Zersetzungsrohr enthalten hat, d. h. mehr als 12 mm Wasserdampfdruck zeigen. Wenn alle Orthoborsäure in Metaborsäure umgewandelt ist, muß der Wassergehalt des Knallgases beim Durchstreichen des Zersetzungsrohres konstant bleiben (12 mm Hg). Wenn andererseits vorübergehend eine Weiterentwässerung der Metasäure zur Pyroborsäure — durch irgendwelche besondere Ereignisse — erfolgt wäre, so mußte sich das durch eine vorübergehende Verarmung des Knallgases an Wasserdampf (infolge der Zurückbildung von Metasäure aus Pyrosäure) verraten. Gerade die Einstellung eines konstanten Wasserdampfdruckes über dem Borsäurepräparat von beiden Seiten her würde als sicheres Kennzeichen für das schließliche Vorhandensein reiner Metaborsäure zu bewerten sein.

Die folgenden Versuchsreihen werden zeigen, daß in der Tat sich die Metaborsäure sowohl von der Orthoseite als auch von der Pyroseite her gewinnen läßt.

Ergebnisse der Versuche zur Gewinnung von Metaborsäure.

a) Vorversuche: Prüfung auf Wasserdampfsättigung des Knallgases.

Da die Konstanz des Wasserdampfpartialdruckes in dem als Transportmittel dienenden Knallgase als Kennzeichen für die Beendigung der Entwässerung der Orthoborsäure zur Metaborsäure bzw. der Gewinnung der letzteren aus Orthosäure dienen sollte, mußte durch die gewählte Versuchsanordnung eine zuverlässige Sättigung des Knallgases mit Wasserdampf bestimmter Tension gewährleistet sein.

Zu diesem Zwecke wurden mit der bereits beschriebenen Apparatur zunächst Leerversuche angestellt, in denen die

Menge des von einem gegebenen Volum Knallgas aus den Sättigungsgefäßen mitgeführten Wasserdampfes durch Ausfrierenlassen in dem vorgelegten mit CO_2-Schnee + Alkohol gekühlten U-Rohr ermittelt wurde.

Die Ergebnisse sind aus den Zusammenstellungen (I) und (II) ersichtlich. Es ist selbstverständlich, daß bei diesen Vorversuchen das Arbeitsrohr (in dem sich sonst die Borsäure befand) ausgeschaltet war.

Vorversuch I.

Druck	749,8 mm Hg
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,8° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	20 h 30 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,9732 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0772 g
Partialdruck d. Wasserdampfes gefunden	12,77 mm Hg
Literaturwert	12,63 mm Hg

Vorversuch II.

Druck	750,5 mm Hg
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,0° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	24 h 25 m
Gewichtsverlust Coulometer	3,5975 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0886 g
Partialdruck d. Wasserdampfes gefunden	11,85 mm Hg
Literaturwert	11,98 mm Hg

Die vorstehenden Kontrollversuche zeigen also, daß die Sättigung des Knallgases mit Wasserdampf in der benutzten Versuchsanordnung mit der erforderlichen Exaktheit erzielt wird.

b) Hauptversuche: Umwandlung von Orthoborsäure in Metaborsäure.

Die Ergebnisse sind in den Zahlentafeln I—XXII niedergelegt. Die Anordnung bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung. Die Deutung der Ergebnisse wird im Abschnitt c gegeben. Die Menge der in das Arbeitsrohr gegebenen Orthoborsäure betrug rund 40 g.

Versuch I.

Druck	749,0 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	110,6° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,5° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	22 h 30 m
Gewichtsverlust Coulometer	4,3598 g
Gewichtszunahme U-Rohr	1,2230 g
Verbrauchte Lauge	42,92 ccm
Faktor	0,008156

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,622 mm Hg
für H_2O	122,2 mm		
— zugeführt	12,58	Druckdiff. + 109,6	mm Hg

Versuch II.

Druck	748,5 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	110,9° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,55° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	26 h 45 m
Gewichtsverlust Coulometer	4,9480 g
Gewichtszunahme U-Rohr	1,8340 g
Verbrauchte Lauge	59,94 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,711 mm Hg
für H_2O	149,6 mm		
— zugeführt	12,6	Druckdiff. + 137,0	mm Hg

Versuch III.

Druck	748,9 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	111,1° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,70°
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	24 h 25 m
Gewichtsverlust Coulometer	4,2618 g
Gewichtszunahme U-Rohr	1,7342 g
Verbrauchte Lauge	48,96 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,664 mm Hg
für H_2O	157,8 mm		
— zugeführt	12,6	Druckdiff. + 145,2	mm Hg

Versuch IV.

Druck	748,6 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	111,1° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,40° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	23 h 45 m
Gewichtsverlust Coulometer	4,2311 g
Gewichtszunahme U-Rohr	1,6458 g
Verbrauchte Lauge	42,93 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,592 mm Hg
für H_2O	152,4 mm		
— zugeführt	13,8	Druckdiff. + 138,6	mm Hg

Versuch V.

Druck	746,5 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	111,1° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,70° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	18 h 30 m
Gewichtsverlust Coulometer	3,1809 g
Gewichtszunahme U-Rohr	1,0615 g
Verbrauchte Lauge	25,60 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,496 mm Hg
für H_2O	140,1 mm		
— zugeführt	12,5	Druckdiff. + 127,6	mm Hg

Versuch VI.

Druck	746,2 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	111,4° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	15,00° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	17 h 15 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,9218 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,4338 g
Verbrauchte Lauge	10,24 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,254 mm Hg
für H_2O	72,2 mm		
— zugeführt	12,8	Druckdiff. + 59,4	mm Hg

Versuch VII.

Druck	747,9 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	111,4° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,60° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	10 h 55 m
Gewichtsverlust Coulometer	1,6025 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0429 g
Verbrauchte Lauge	1,37 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,065 mm Hg
für H_2O	12,7 mm	
— zugeführt	12,54	Druckdiff. + 0,16 mm Hg

Versuch VIII.

Druck	750,9 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	168,5° C (!)
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,75° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	12 h 05 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,0212 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,1411 g
Verbrauchte Lauge	11,15 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,388 mm Hg
für H_2O	32,12 mm	
— zugeführt	12,6	Druckdiff. + 19,5 mm Hg

Versuch IX.

Druck	749,2 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,3° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	17,50° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	7 h 45 m
Gewichtsverlust Coulometer	1,3511 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0181 g
Verbrauchte Lauge	0,98 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,027 mm Hg
für H_2O	3,25 mm	
— zugeführt	14,99	Druckdiff. — 11,7 mm Hg

Versuch X.

Druck	748,4 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,2° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,70° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	12 h 30 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,2619 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0364 g
Verbrauchte Lauge	1,13 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,036 mm Hg
für H_2O	7,7 mm		
— zugeführt	12,5	Druckdiff.	— 4,8 mm Hg

Versuch XI.

Druck	748,8 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,2° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,70° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	11 h 15 m
Gewichtsverlust Coulometer	1,9878 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0440 g
Verbrauchte Lauge	1,00 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,037 mm Hg
für H_2O	10,8 mm		
— zugeführt	12,6	Druckdiff.	— 1,8 mm Hg

Versuch XII.

Druck	747,8 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,2° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	14,60° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	13 h 30 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,2562 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0500 g
Verbrauchte Lauge	1,27 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3			0,041 mm Hg
für H_2O	10,8 mm		
— zugeführt	12,5	Druckdiff.	— 1,7 mm Hg

Versuch XIII.

Druck	747,6 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,2° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	15,20° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	22 h 50 m
Gewichtsverlust Coulometer	4,1264 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0816 g
Verbrauchte Lauge	2,04 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,036 mm Hg
für H_2O	10,8 mm	
— zugeführt	13,0	Druckdiff. — 1,2 mm Hg

Versuch XIV.

Druck	749,7 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,4° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	15,00° C
Stromstärke	0,25 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	18 h 10 m
Gewichtsverlust Coulometer	1,3804 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0374 g
Verbrauchte Lauge	0,70 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,037 mm Hg
für H_2O	13,4 mm	
— zugeführt	12,8	Druckdiff. + 0,6 mm Hg

Versuch XV.

Druck	748,7 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	99,3° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	15,00° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	15 h 40 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,5237 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0691 g
Verbrauchte Lauge	1,32 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,037 mm Hg
für H_2O	13,3 mm	
— zugeführt	12,8	Druckdiff. + 0,5 mm Hg

Versuch XVI.

Druck	751,8 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,7° C
Stromstärke	0,4 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	10 h 20 m
Gewichtsverlust Coulometer	1,4956 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0411 g
Verbrauchte Lauge	0,53 ccm
Neuer Faktor	0,008582

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,026 mm Hg
für H_2O	13,5 mm	
— zugeführt	11,8	Druckdiff. + 1,7 mm Hg

Versuch XVII.

Druck	750,3 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,6° C
Stromstärke	0,6 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	13 h 05 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,7248 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0645 g
Verbrauchte Lauge	1,04 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,029 mm Hg
für H_2O	11,6 mm	
— zugeführt	11,7	Druckdiff. — 0,1 mm Hg

Versuch XVIII.

Druck	749,3 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,6° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	12 h 25 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,3213 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0514 g
Verbrauchte Lauge	0,70 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3		0,023 mm Hg
für H_2O	10,8 mm	
— zugeführt	11,7	Druckdiff. — 0,9 mm Hg

Versuch XIX.

Druck	749,3 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,7° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	10 h 35 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,3793 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0564 g
Verbrauchte Lauge	0,74 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3 0,024 mm Hg

für H_2O 11,9 mm

— zugeführt 11,8 Druckdiff. + 0,1 mm Hg

Versuch XX.

Druck	748,8 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,6° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	12 h 45 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,2400 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0512 g
Verbrauchte Lauge	0,68 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3 0,023 mm Hg

für H_2O 11,70 mm

— zugeführt 11,68 Druckdiff. + 0,02 mm Hg

Versuch XXI.

Druck	748,8 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,7° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	11 h 10 m
Gewichtsverlust Coulometer	2,6254 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0640 g
Verbrauchte Lauge	0,83 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3 0,024 mm Hg

für H_2O 11,9 mm

— zugeführt 11,8 Druckdiff. + 0,1 mm Hg

Versuch XXII.

Druck	749,3 mm Hg
Temperatur des Arbeitsrohres	104,8° C
Temperatur des Sättigungsgefäßes	13,5° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Zeit (Versuchsdauer)	12 h 20 m
Gewichtsverlust Coulometer	1,8420 g
Gewichtszunahme U-Rohr	0,0437 g
Verbrauchte Lauge	0,56 ccm

Gefundene Drucke:

für H_3BO_3 0,025 mm Hg

für H_2O 11,59 mm

— zugeführt 11,60 Druckdiff. — 0,01 mm Hg

c) Diskussion.

Die resultierenden Zahlenwerte aus den Versuchen I bis XXII sind der besseren Übersicht halber in der Tabelle 21 vereinigt.

Tabelle 21.

Versuchs-nummer	Temperatur Arbeitsrohr	Zeit h	Zeit m	Druckdiff. (pW)	pB
I	110,6° C	22	30	+ 109,6 mm Hg	0,622
II	110,9	26	45	+ 137,0	0,711
III	111,1	24	25	+ 145,2	0,664
IV	111,1	23	45	+ 138,6	0,592
V	111,1	18	30	+ 127,6	0,496
VI	111,4	17	15	+ 59,4	0,254
VII	111,4	10	55	+ 0,16	0,065
VIII	168,5!	12	05?	+ 19,5	0,388
IX	99,3	7	45	— 11,7	0,027
X	99,2	12	30	— 4,8	0,036
XI	99,2	11	15	— 1,8	0,037
XII	99,2	13	30	— 1,7	0,041
XIII	99,2	22	50	— 1,2	0,036
XIV	99,4	18	10	+ 0,6	0,037
XV	99,3	15	40	+ 0,5	0,037
XVI	104,8	10	20	+ 1,7	0,026
XVII	104,8	13	05	— 0,1	0,029
XVIII	104,8	12	25	— 0,9	0,023
XIX	104,8	10	35	+ 0,1	0,024
XX	104,8	12	45	+ 0,02	0,023
XXI	104,8	11	10	+ 0,1	0,024
XXII	104,8	12	20	— 0,01	0,025

Die Versuche I—XXII zerfallen in vier Gruppen. Die erste Gruppe, Versuch I—VII umfassend, wurde bei einer Temperatur von ca. 111° C im Arbeitsrohr durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, daß am Ende des Versuches VII die Umwandlung der Orthoborsäure in die Metaborsäure praktisch erreicht war, denn die bis dahin jedesmal beobachtete erhebliche Wasserabgabe des Präparates, die sich durch die Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes im Transportgase gegenüber dem Eintrittswerte (ca. 12 mm) kundgibt, ist nunmehr nahezu vollkommen verschwunden. Hand in Hand damit ist die Flüchtigkeit der Borsäure (siehe die Spalte der Werte p B in Tabelle 21) auf etwa $^1/_{10}$ des Anfangswertes gesunken.

In diesem Stadium der Versuche wurde der normale Fortgang durch einen Zwischenfall unterbrochen: Infolge Versagens der Kühlung entstand über Nacht im Arbeitsrohr eine unbeabsichtigte Temperatursteigerung (bis auf 168,5° C); die Dauer ihrer Einwirkung war nicht mehr feststellbar. Als Folgewirkung ergab sich ein erneuter H_2O-Verlust, verbunden mit erhöhter Borsäureverflüchtigung (Vers. VIII).

Da somit anzunehmen war, daß ein Teil der vorher gebildeten Metaborsäure sich in Pyroborsäure umgewandelt hatte, eine Annahme, die auch durch das veränderte Aussehen [1]) der vorher bereits recht einheitlich erscheinenden Substanz gestützt wurde, ergab sich nunmehr die zwar nicht beabsichtigte, aber schließlich ganz willkommene Möglichkeit, auch die Rückbildung der reinen Metaborsäure aus dem partiell entwässerten Präparate zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde jetzt der Inhalt des Arbeitsrohres mit Transportgas von gleichem Wasserdampfpartialdruck (ca. 12 mm Hg), aber bei etwas tieferer Temperatur (rd. 100° C) weiterbehandelt. Die Versuchsreihe IX—XV zeigt denn auch, daß die Substanz nunmehr wieder Wasser aufnimmt (negative Druckdifferenzen!), und etwa von Versuch XIV ab sich wieder im Gleichgewicht mit der Gasphase befindet. Hierbei stellt sich sehr bald schon eine praktisch konstante Borsäureflüchtigkeit, p B ca. 0,037 mm Hg, ein.

---

[1]) Während der Inhalt des Arbeitsrohres vorher aus rundlichen, warzenartigen Kristallaggregaten von mattgelber Farbe bestand, waren jetzt an einigen Stellen nahe der Glaswand glasige, irisierende Gebilde zu erkennen, die im Verlauf der nachfolgenden Behandlung (Versuch IX usw.) wieder verschwanden.

In der vierten Gruppe (Versuche XVI—XXII) wird das erhaltene Produkt noch einmal, unter sonst gleichen Bedingungen, bei etwas höherer Temperatur (ca. 105° C) nachbehandelt. Nach anfänglichem geringfügigem Wasserverlust (Adsorptionsrückgang?) ergibt sich sehr schnell Gleichgewicht mit der Gasphase und eine konstante Borsäureflüchtigkeit (p B im Mittel 0,025 mm Hg).

Das Aussehen des Endpräparates war wieder ganz einheitlich geworden (siehe Fußnote auf S. 50). Daß die gemessene Borsäureflüchtigkeit trotz höherer Temperatur (ca. 105°) sich geringer ergibt als in der vorhergehenden Gruppe (ca. 100°), darf wohl als Alterungserscheinung (Kornvergröberung) gedeutet werden.

3. Versuche mit Metaborsäure.

A. Analyse des Präparates.

Zur Analyse wurden 0,0218 g Substanz in reinstem Wasser bei Zimmertemperatur gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Auflösung erfolgte auffallend langsam, ganz abweichend von dem Verhalten der Orthoborsäure.

Je 10 ccm der Lösung wurden abpipettiert und in bekannter Weise mit Barytlauge titriert. Es ergab sich ein Laugeverbrauch von

1. 5,81 ccm
2. 5,79 „
3. 5,80 „
4. 5,79 „

im Mittel 5,797 ccm Lauge.

Da die Lauge einen Titer von 0,008582 besaß, entsprechen den 0,0218 g Substanz mithin $5{,}797 \times 0{,}008582 = 0{,}4975$ mMole. Das Molekulargewicht der Substanz ist also

$$\frac{0{,}0218 \times 1000}{0{,}4975} = 43{,}82\,,$$

während die Formel HBO_2 theoretisch 43,83 verlangt.

Das Präparat besteht danach aus praktisch reiner Metaborsäure.

B. Die dynamische Druckbestimmung.

a) Bestimmung der Größenordnung des Zersetzungsdruckes der Metaborsäure.

Oben (S. 39) war die Rede davon gewesen, daß der Zersetzungsdruck der Metaborsäure bei 100° sicher unterhalb von 12 mm Hg zu suchen sei. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die nachfolgenden Versuche bestätigt. Zwar ist nach den bei der Orthoborsäure gemachten Erfahrungen (siehe die in Tabelle 20 zusammengestellten Ergebnisse der dynamischen Methode und die weiter unten mitzuteilenden Resultate der statischen Methode) von dem dynamischen Verfahren keine exakte Bestimmung des Zersetzungsdruckes zu erwarten, aber jedenfalls kann man auf diesem Wege doch wenigstens die Größenordnung des gesuchten Wertes finden.

Die Ausführung geschah grundsätzlich in der gleichen Weise wie bei den entsprechenden Versuchen mit Orthoborsäure (siehe S. 29), nur daß natürlich das Arbeitsrohr hier mit der gröblich zerkleinerten Metaborsäure gefüllt war. Transportgas war selbstverständlich wieder vollkommen trockenes Knallgas. Es wurden bei 99,5° C folgende Druckwerte gefunden:

1. $pB = 0{,}0028$ mm Hg
   $pW = 0{,}95$ mm Hg
2. $pB = 0{,}0019$ mm Hg
   $pW = 0{,}66$ mm Hg

Die Differenz in den Ergebnissen erklärt sich wohl zwanglos aus der infolge der Zersetzung eingetretenen Oberflächenveränderung der Metasäure. Immerhin ist unverkennbar, daß der Gleichgewichtsdruck des Zersetzungsvorganges der Metaborsäure in der Größenordnung [1]) von etwa 1 mm Hg (bei rund 100° C) zu suchen ist.

Als besonders charakteristisch ist hervorzuheben, daß die Flüchtigkeit der Metasäure gegenüber den Versuchsresultaten der Tabelle 21 auf etwa den zehnten Teil erniedrigt erscheint. Hierauf ist weiter unten noch zurückzukommen.

---

[1]) Über den genauen Wert siehe unten S. 68.

b) Messung des Dampfdruckes der Metaborsäure.

Die vierte Gruppe der Versuche der Tabelle 21 hatte als Dampfdruck der Metaborsäure bei einem Wasserdampfpartialdruck des Transportgases von rund 12 mm Hg für ca. 105° C den Mittelwert von 0,025 mm Hg geliefert.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Metaborsäure bei Wasserdampfdrucken zwischen etwa 1 mm und 50 mm Hg (allerdings für ca. 100° C gültig) stabil ist, sollten nunmehr auch Dampfdruckmessungen an der Metasäure bei etwas höherem Wasserdampfpartialdrucke ausgeführt werden. Diese Versuche sollten der Prüfung der sich aufdrängenden Vermutung dienen, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit der Säure und dem Wasserdampfgehalte des Transportgases besteht.

Die Versuchsanordnung entsprach vollkommen derjenigen, die bei den Versuchen der Tabelle 21 angewandt worden war, nur wurden die Sättigungsgefäße nunmehr auf höherer Temperatur (ca. 30° C) gehalten, so daß der Wasserdampfpartialdruck des Transportgases rund 33 mm Hg betrug.

Die Ermittlung von Borsäure und Wasser im U-Rohr geschah genau wie vorher und lieferte den Beweis für die vollkommene Wasserdampfsättigung des Transportgases. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 22 zu ersehen.

Tabelle 22.

Versuchstemperatur 104,7° C.

Versuchsnummer	Versuchsdauer	pW mm Hg	pB mm Hg
1	10 h 5 m	31,8	0,087
2	12 25	33,1	0,084
3	10 55	32,9	0,083
4	26 45	32,8	0,085

Als Mittelwert ergibt sich mithin bei einem Wasserdampfdruck von 33 mm Hg ein Borsäuredampfdruck von 0,084 mm Hg bei 105° C.

Wenn man diesen Wert mit dem Ergebnis früherer Versuche bei anderen Wasserdampfdrucken, nämlich pB 0,025 mm Hg bei ebenfalls ca. 105° C vergleicht, so zeigt sich mit einiger Annäherung Proportionalität zwischen Wasserdampfpartialdruck und Flüchtigkeit der Metaborsäure.

Diese Beziehung erklärt nun auch vollkommen die auffallende Kleinheit des Flüchtigkeitswertes, der bei nur ca. 1 mm Hg Wasserdampfdruck (allerdings bei ca. 100° C) ermittelt worden war (rund 0,003 mm Hg, siehe Abschnitt B unter a).

Es liegt mithin der Schluß nahe, daß die Metaborsäure an sich vielleicht überhaupt keine merkliche Flüchtigkeit bei den hier benutzten Temperaturen besitzt, vielmehr nur unter aktiver Mitwirkung von Wasserdampf, d. h. vermöge ihres Überganges in die selbstflüchtige Orthoborsäure, Dampfform annimmt.

Die (angenäherte) Proportionalität zwischen pB und pW läßt auf das Bestehen eines Gleichgewichtes

$$HBO_2 \text{ fest} + H_2O \text{ (Dampf)} \rightleftarrows H_3BO_3 \text{ (Dampf)}$$

schließen. Daraus würde die Notwendigkeit einer Beziehung gemäß der Gleichung

$$[H_3BO_3] = K \cdot [H_2O] \cdot [HBO_2]$$
$$= K' \cdot [H_2O] = \text{ca. } 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot [H_2O] \text{ bei ca. } 105^\circ \text{ C}$$

resultieren.

Hierbei ist vorausgesetzt, daß nur die Metaborsäure, nicht aber Pyro- oder Orthoborsäure als feste Phase auftritt.

4. Statische Messungen des Zersetzungs-(Gleichgewichts-) Druckes von Ortho- und Metaborsäure.

A. Nachprüfung der Literaturwerte.

Hier sind genauere Messungen nur von Lescoeur[1]) ausgeführt worden. Für rund 100° C wird der Zersetzungsdruck der Orthoborsäure mit 60 mm Hg und derjenige der Metasäure mit weniger als 1 mm angegeben.

Die von Lescoeur verwendete Apparatur bestand aus einem mit Heizmantel versehenen Barometerrohr, das im Innern eine in die barometrische Leere hineinreichende Kapillare besaß; auf diese war ein Glaskelch zur Aufnahme der Substanz aufgeschmolzen. Im kalten Teil bzw. außerhalb des Rohres hatte die Kapillare mehrere Hahnanschlüsse, durch die sich das Evakuieren, das Hochziehen des Queck-

[1]) Annales de Chimie et de Physique (6), **19**, 42 (1890).

silbers usf. bewerkstelligen ließen. Ein Ausgleichsrohr, das mittels Schlauch mit der Kapillare verbunden war, sollte Dilatation und Kompression des die Lehre füllenden Dampfes ermöglichen. Die Erwärmung des Heizmantels besorgte ein Dampfentwickler üblicher Konstruktion.

Zu meinen ersten Versuchen bediente ich mich im wesentlichen der gleichen Apparatur wie Lescoeur. Der Versuchsvorgang war der folgende: Der Kelch der Kapillare wurde mit Substanz beschickt und im Rohr unter Hinzutreten von Quecksilber die barometrische Leere hergestellt. Als Hilfsmittel hierbei wurde eine Pfeiffersche Hochvakuumpumpe verwendet.

Daneben wurde der wirkliche Barometerstand festgestellt und die im Apparat sich einstellende Quecksilbersäule mit derjenigen des Quecksilberbarometers verglichen. Ergab sich Übereinstimmung, so wurde der Sicherheit halber noch während geraumer Zeit auf Konstanz nachgeprüft und dann erst mit der Erwärmung des Heizmantels begonnen. Konstanz der sich nunmehr zwischen innen und außen einstellenden Druckdifferenzen sollte als Kennzeichen der Gleichgewichtseinstellung dienen. Zur Messung diente ein Kathetometer.

Zu den Hilfsbestimmungen, die hier erforderlich waren, gehörte namentlich die Feststellung der Ausdehnung des Quecksilbers im heißen Rohre. Es wurde gefunden, daß die heiße Säule (Dampfmantel von Wasserdampf bei normalem Druck durchströmt) rund 9 mm (Mittelwert einer größeren Reihe von Bestimmungen) länger war als die kalte Säule. Auf diese Differenz ist bei den im folgenden mitgeteilten Druckangaben bereits Rücksicht genommen.

Die folgenden Versuchsberichte enthalten am Kopfe den jeweiligen Barometerstand (von dem ja die Arbeitstemperatur abhängt) und die im Substanzrohr gemessenen Drucke nebst der Versuchszeit, nach welcher der betreffende Druckwert abgelesen wurde (nur bei Versuchsreihe I fehlen die Versuchszeiten). Wenn zwischendurch Dilatation oder Kompression ausgeführt wurden, um die Reproduzierbarkeit der Druckeinstellung zu prüfen, finden sich auch Druckangaben, aus denen die Geschwindigkeit der Wiedereinstellung des Gleichgewichtsdruckes zu ersehen ist.

Nur die Versuchsreihen I—IV wurden in der ursprünglichen Lescoeurschen Anordnung ausgeführt. In den folgenden Reihen wurden verbesserte Apparaturen benutzt;

ihre Ergebnisse werden daher in den Abschnitten B, C und D aufgeführt.

Die Messungen nach der Methode von Lescoeur lieferten zunächst äußerst widerspruchsvolle Resultate. Erst nach und nach wurden die Ursachen der vorliegenden Unstimmigkeiten erkannt und beseitigt. Ein großer Teil des zunächst gewonnenen Beobachtungsmaterials erwies sich schließlich als unbrauchbar. Auf seine Wiedergabe muß verzichtet werden.

Versuchsreihe I.

Material: Reine Orthoborsäure.

Barometerstand		727,27 mm Hg
Druckmessungen	1	58,92 mm Hg
	2	59,92
	3	57,70
	4	58,04
	5	58,10
	6	57,65
	7	58,17
	Mittel	58,08 mm Hg

Das Meßergebnis stimmt zwar mit dem von Lescoeur angegebenen Werte (60 mm Hg) ziemlich befriedigend überein, jedoch zeigten sich in anderen Versuchsreihen auch größere Abweichungen, die gegen die Realität des in dieser Weise vermeintlich festgestellten Gleichgewichtes Mißtrauen erwecken mußten. Dazu kam, daß die Gleichgewichtseinstellung sehr träge und schleppend war. Mit Rücksicht auf die von Langmuir[1]) entwickelten Vorstellungen über die Bedeutung von Phasengrenzen für die Einstellung heterogener Gleichgewichte wurde daher eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung durch Beimischung von Metaborsäure angestrebt. Das Ergebnis ist aus Versuchsreihe II und III zu ersehen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2263 (1916).

Versuchsreihe II.

Material: Je 50% Ortho- und Metaborsäure.
Barometerstand 729,23 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit min	Druckmessungen mm Hg
1	15	61,10
2	80	96,20
3	200	109,88
4	310	98,25
5	340	98,25

Nach dem Erkalten Übereinstimmung der Quecksilbersäulen in Barometer und Apparatur.

Versuchsreihe III.

Material: Je 50% Ortho- und Metaborsäure.
Barometerstand 752,88 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit min	Druckmessungen mm Hg
1	40	62,95
2 [1])	85	63,85
3	105	60,40
4	125	64,30
5	135	64,05
6	145	77,20
7	155	81,10
8	165	81,20
9	175	60,35
10	185	62,75
11	195	66,88
12	215	70,35

Versuchsreihe IV.

Material: Reine Orthoborsäure.
Barometerstand 749,30 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit min	Druckmessungen mm Hg
1	25	53,35
2	35	56,60
3	50	61,80
4	65	66,10

[1]) hier nochmals evakuiert.

Versuchsreihe IV (Fortsetzung).

Versuchsnummer	Erhitzungszeit min	Druckmessungen mm Hg
5	80	65,80
6	260	74,05
7	275	73,93
8	320	75,70
9	380	77,73
10	425	86,63
11	450	88,60
12	460	89,05
13	490	86,32
14	520	87,40
15	540	87,00

Die Ergebnisse der Versuchsreihen II—IV sind sehr auffallend. Wie erwartet, steigt der Druck im Versuchsrohr über Gemischen aus Orthoborsäure und Metaborsäure wesentlich rascher an als über ersterer allein (Vergleichung der Versuchsreihen II und III mit IV). Vor allem aber zeigt sich, daß die früher (Reihe I) gemessenen Drucke von rund 60 mm Hg tatsächlich keine reelle Bedeutung im Sinne eines Gleichgewichtswertes besitzen; denn über dem Gemisch von Ortho- und Metasäure wurden wesentlich höhere Druckeinstellungen (bis 110 mm Hg) gefunden. Aber diese Werte erweisen sich nicht als konstant, sondern unterliegen einem Wiederabfall, werden auch nicht mit Sicherheit wiedergefunden. Hieraus geht hervor, daß noch irgendeine Fehlerquelle vorhanden sein muß, welche die Druckeinstellung stört. Eine solche wurde auch unschwer in dem Vorhandensein kälterer Teile am Kapillarrohre, die in Verbindung mit dem geheizten Substanzraume standen, festgestellt. Die Besichtigung der Kapillare nach Beendigung eines Versuches zeigte zum Teil Flüssigkeitskondensat im unteren, kälteren Teile.

Es schien klar, daß bei dieser Anordnung eine zuverlässige Druckmessung ausgeschlossen ist. Zunächst wurde die eben erwähnte Fehlerquelle beseitigt.

B. Versuche mit einer verbesserten Apparatur (Orthoborsäure).

Nach den vorstehend mitgeteilten Erfahrungen wurde die Apparatur grundsätzlich verändert, und zwar — nach ver-

schiedenen, als unzulänglich erkannten Zwischenlösungen — in dem Sinne, daß auf ein nach unten durch das Quecksilber durchgeführtes Kapillarrohr gänzlich verzichtet wurde. An seine Stelle trat eine das Arbeitsrohr nach oben hin verlängernde Kapillare, die nach der Füllung des Apparates abgeschmolzen werden konnte. Um die Kondensation von Wasserdampf in ihr zu verhindern, wurde das aus dem Dampfmantel herausragende Ende der Kapillare durch elektrische Heizung auf entsprechend hohe Temperatur gebracht. Die Substanz fand hinfort ihren Platz unabhängig von der Kapillare in einem kleinen Behälter, der an einem im Innern des Arbeitsrohres angeschmolzenen Glashaken aufgehängt wurde.

Die Verbindung des Barometerrohres mit den äußeren Zubehörteilen erfolgt nicht mehr durch Gummischlauch, sondern durch Glasschliffe.

In dieser Anordnung wurden die Reihen V und VI durchgeführt.

Versuchsreihe V.

Material: Je 50% Ortho- und Metaborsäure.
Barometerstand 753,92 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit min	Druckmessungen mm Hg
1	10	95,27
2	25	97,20
3	30	98,85
4	35	96,63
5	45	94,18
6	55	95,35
7	85	100,70
8	100	101,40
9	115	101,33
10	130	104,65
11	145	107,85
12	160	109,45
13	175	112,55
14	190	95,00 [1])
15	205	112,58

[1]) bei Nummer 14 Asbestschirm der Heizbirne verschoben, daher zwischendurch Druckabfall auf 95,00 mm Hg.

Versuchsreihe VI.

Material: Reine Orthoborsäure.

Die Substanz befand sich zur Erzielung einer größeren wirksamen Oberfläche in einem Messingdrahtkörbchen, das seinerseits lose in einem Glasbecher hing.

Barometerstand 750,60 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit min	Druckmessungen mm Hg
1	25	67,55
2	40	85,45
3	55	91,03
4	70	94,10
5	85	95,88
6	100	98,07
7	115	98,75
8	130	99,30
9	145	100,30
10	160	100,85
11	280	108,00
12	310	109,72
13	325	111,03
14	340	111,55
15	355	112,02
16	385	112,55

Wie die Ergebnisse der Versuchsreihen V und VI erkennen lassen, ist nunmehr die früher beobachtete vermeintlich konstante Druckeinstellung bei etwa 60 mm Hg verschwunden; an ihrer Stelle zeigt sich Druckkonstanz bei etwa 112 mm Hg, und zwar sowohl über dem Gemisch von Ortho- und Metasäure, als auch über ersterer allein. Im letzteren Falle erfordert allerdings die Gleichgewichtseinstellung (wie zu erwarten) erheblich längere Zeit.

Nachdem nunmehr eine brauchbare Grundlage für die Messung des wahren Zersetzungsdruckes gewonnen war, wurde zunächst die Apparatur noch weiter vervollkommnet, insbesondere zu dem Zwecke, noch länger ausgedehnte Versuchsreihen bequem durchführen zu können. Hierzu war erforderlich, daß der zum Heizen des Versuchsrohres benutzte Dampfentwickler mit einer automatischen Zulauf-Einrichtung versehen wurde.

Die endgültige Apparatur ist im nachfolgenden Abschnitt C beschrieben.

C. Die Versuche mit der endgültigen Apparatur (Orthoborsäure).

Die endgültige Apparatur ist in der Abbildung 4 dargestellt.

Der Unterschied gegenüber der bisher benutzten Anordnung besteht in folgenden Punkten:

Zur Prüfung der Druckeinstellung auf Reproduzierbarkeit wurde eine Vorrichtung eingeführt, die den Dampfinhalt in meßbarer Weise zu komprimieren oder zu dilatieren gestattete. Zu diesem Zwecke wurde das Barometerrohr ((1) in Abb. 4) durch einen Schliffansatz (1a) mit einem „Kompensationsrohr" in Verbindung gesetzt. Letzteres war ebenfalls teilweise mit Quecksilber gefüllt; beide Rohre mündeten nach unten gemeinsam über eine Füllvorrichtung (Hahn mit Schwanzansatz (2a)) in ein offenes Quecksilbervorratsgefäß.

Das zur Messung willkürlich erzeugter Kompression oder Dilatation im Substanzrohr dienende Hilfsbarometer wird weiter unten besprochen. Die Kapillare, in die das Substanzrohr oben auslief, befand sich hinfort ebenfalls innerhalb des Heizmantels.

An Stelle des Körbchens aus Messingdrahtnetz, in dem sich die Substanz befand, wurde nunmehr ein gleiches Körbchen aus Feinsilberdrahtnetz benutzt, weil bei sehr lange fortgesetzten Versuchen das Messing in Berührung mit Borsäure und Wasserdampf etwas Wasserstoff entwickelte.

Zur Vergrößerung der Substanzoberfläche diente Verreiben der Borsäure mit einem indifferenten groben Pulver. Anfangs wurde Glaspulver verwendet; da dieses aber mit der Borsäure unter Abgabe von Wasserdampf reagierte, wurde es durch Quarzsand (reinsten Seesand) ersetzt.

In der Abbildung 4 haben die einzelnen Teile folgende Bedeutung:

1 = Barometerrohr
1a = Verbindungsschliff zum Kompensationsrohr
2 = Kompensationsrohr mit
2a = Füllvorrichtung für Quecksilber
3 = Substanzkelch am Häkchen im Rohr
4 = das in einer Kapillare endende Barometerrohr. Hier ist die Kapillare, die sich beim Versuch im Heizmantel befindet, herausgezogen, wie das beim An-

stellen des Versuches notwendig ist. Die Kapillare, die die Verbindung mit der Hochvakuumpumpe herstellte, wurde nach dem Evakuieren abgeschmolzen und das Heizmantelrohr hochgezogen, so daß die Kapillare im Heizraum der gleichen Erhitzung ausgesetzt war wie das Barometerrohr. Die Stopfenöffnung des Heizmantels wurde durch ein Thermometer abgeschlossen.

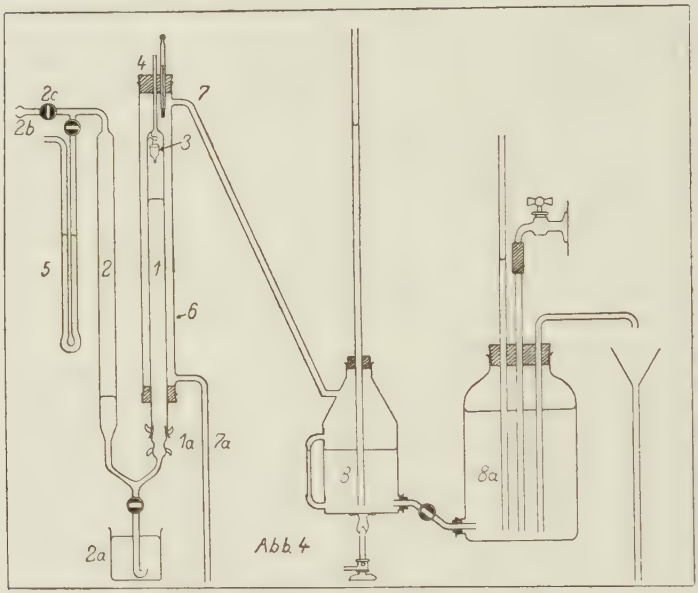


Abb. 4

5 = Ausgleichsbarometer. Zur Kompression oder Dilatation des Gasraumes wurde durch Anschluß einer Druck- oder Vakuumpumpe bei (2b) Über- oder Unterdruck auf die Quecksilbersäule des Rohres (1) gegeben; das sonst übliche Heben oder Senken eines Niveaurohres war hier wegen Verwendung erhitzten Quecksilbers nicht möglich. Das Ausgleichsrohr (2) ist hier unbeweglich; die Druckdifferenzen wurden an dem damit verbundenen Hilfsbarometer (5), dessen Hg-Säule jeder Veränderung der Hauptsäule (1) folgt, wenn der Hahn (2c) geschlossen ist, abgelesen.

6 = Heizmantel aus Glas mit Dampfzuführungsstutzen
7 und
7a = Dampfableitungsstutzen. Gespeist wurde das Heizrohr durch
8 = Dampfentwickler üblicher Bauart, jedoch mit
8a = Zuflußeinrichtung, bestehend in einer an die Wasserleitung angeschlossenen 10-Liter-Flasche mit Niveaurohr, das auf eine bestimmte Höhe eingestellt war, während der Wasserüberschuß abfloß.

Zur Prüfung der neuen Apparatur wurde der Dampfdruck (Zersetzungsdruck) eines Salzhydrates, nämlich der Verbindung $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ im Gemisch mit dem Tetrahydrat, gemessen. Es wurde bei 100° ein Dampfdruck von 75,5 mm Hg gemessen, in guter Übereinstimmung mit den Messungen von J. H. Derby und V. Yngwe[1]).

Borsäureversuche mit der endgültigen Apparatur.

Versuchsreihe VII.

Material: Reine Orthoborsäure.
Barometerstand 744,40 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,40	51,30
2	1,50	55,40
3	12,50	78,13
4	13,50	79,85
5	18,75	87,18
6	20,25	87,95
7	23,50	93,48
8	38,25	97,48
9	43,00	98,95
10	48,00	100,13
11	58,50	101,52
12	82,50	102,95
13	96,50	105,78
14	108,75	104,50
15.	116,25	105,85
16	120,50	107,70

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1439 (1916).

Versuchsreihe VIII.

Material: Reine Orthoborsäure.
Barometerstand 750,90 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,25	54,23
2	0,50	56,70
3	0,75	57,68
4	1,00	58,20
Kompression (auf weniger als die Hälfte des Volumens)		
5	5,30	74,62
6	6,00	82,10
7	19,00	100,68
8	20,00	102,20
Dilatation (auf das doppelte Volumen)		
9	23,00	87,99
10	23,50	90,65
11	24,00	92,15
Zusatzdruck (Dilatation) aufgehoben		
12	24,25	117,68
13	24,50	116,75
14	24,75	114,80
15	25,00	114,18
16	25,25	114,20
17	25,50	113,55
18	25,75	113,88

Versuchsreihe IX.

Material: Metaborsäure mit 1,65% Orthosäure.
Barometerstand 753,95 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,25	98,40
2	0,50	109,80
3	4,00	118,15
4	7,50	115,05
5	10,50	112,17
6	11,50	112,02
7	21,50	114,53

Versuchsreihe IX (Fortsetzung).

	Kompression	
8	24,50	116,82
	Dilatation	
9	27,50	113,65
	Zusatzdruck aufgehoben	
10	29,50	115,90

Die Druckbeobachtungen aus der Versuchsreihe IV (Gemisch von Ortho- und Metasäure) ließen es wünschenswert erscheinen, weitere Versuche mit systematisch veränderten Mischungsverhältnissen von Ortho- und Metaborsäure anzustellen. Die Gemische wurden einfach dadurch erzeugt, daß Orthoborsäure im Kölbchen auf dem Wasserbade unter Vakuum gesetzt und Wasser in der gewünschten Menge entfernt wurde, und zwar entsprechend einer Zersetzung von 5,0; 15,45; 54,93; 83,30 und 98,36% der Orthoborsäure. Es war also stets Orthoborsäure noch vorhanden. Folglich mußte auch ihr Zersetzungsdruck in Erscheinung treten.

Versuchsreihe X.

Material: Orthoborsäure zu 5,0% entwässert.
Barometerstand 744,60 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	1,65	76,28
2	2,00	87,23
3	3,00	95,13
4	4,00	99,95
5	5,00	101,55
6	7,25	103,00
7	9,25	109,05

Versuchsreihe XI.

Material: Orthoborsäure zu 15,45% entwässert.
Barometerstand 740,50 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,25	51,93
2	0,75	56,45
3	2,25	57,25

Versuchsreihe XI (Fortsetzung).

	Kompression	
4	3,00	80,61
5	3,50	106,02
	Dilatation	
6	4,50	104,20
7	5,00	110,20
	Ohne Zusatzdruck	
8	5,25	112,27
9	5,50	112,25

Versuchsreihe XII.

Material: Orthoborsäure zu 54,93% entwässert.
Barometerstand 752,10 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,25	57,85
2	0,50	60,40
3	1,50	60,75
4	3,50	108,45
5	4,00	111,35
6	4,20	112,15
7	4,70	112,00
	Kompression	
8	5,70	106,15
9	6,70	109,30
	Dilatation	
10	8,00	105,02
11	8,20	109,86
	Ohne Zusatzdruck	
12	8,50	113,33
13	8,75	112,55

Versuchsreihe XIII.

Material: Orthoborsäure zu 83,30% entwässert.
Barometerstand 742,65 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,25	52,15
2	0,50	55,97
3	2,00	55,18
	Kompression	
4	4,50	82,53
5	4,75	104,38
6	5,00	107,25
	Dilatation	
7	8,25	106,86
	Ohne Zusatzdruck	
8	9,50	107,40

Versuchsreihe XIV.

Material: Orthoborsäure zu 98,36% entwässert.
Barometerstand 748,65 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,25	56,73
2	2,75	58,77
	Kompression	
3	4,00	61,37
4	14,00	111,17
5	14,50	111,75
	Dilatation	
6	15,00	102,13
7	16,00	109,51
	Ohne Zusatzdruck	
8	16,30	116,13
9	17,00	112,95
10	18,00	112,68

D. Messungen mit Metaborsäure und Pyroborsäure.

a) Zersetzungsdruck der Metaborsäure.

Die Messung des Zersetzungsdruckes der Metaborsäure bei 100° C geschah in vollkommen analoger Weise wie bei der Orthoborsäure angegeben. Nur wurde hier eben teils reine Metaborsäure, teils ein partiell noch weiter entwässertes Präparat (also ein Gemisch von Meta- und Pyroborsäure) in das Substanzkörbchen gegeben.

Folgendes waren die Resultate:

Versuchsreihe XV.

Material: Reine Metaborsäure.
Barometerstand 745,80 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	0,50	4,15
2	3,75	5,02
	Kompression	
3	4,50	5,80
	Dilatation	
4	5,00	3,88
	Ohne Zusatzdruck	
5	6,00	5,77
6	54,50	6,40
7	82,00	4,75

Versuchsreihe XVI.

Material: Reine Metaborsäure zu 20% in Pyroborsäure umgewandelt.
Barometerstand 749,45 mm Hg.

Versuchsnummer	Erhitzungszeit h	Druckmessungen mm Hg
1	1,00	2,53
2	2,00	4,91
3	6,75	3,85
	Kompression	
4	8,00	3,72
	Dilatation	
5	13,00	4,00

b) Zersetzungsdruck der Pyroborsäure.

Zur partiellen wie vollständigen Überführung in Pyroborsäure wurde grundsätzlich das gleiche Verfahren benutzt wie bei der Umwandlung von Orthoborsäure in Metaborsäure.

Die Metaborsäure wurde im Substanzrohr (vgl. S. 39) auf ca. 110° C erhitzt und einem Strome von Knallgas ausgesetzt, das einen geringeren Wasserdampfpartialdruck besaß als die Metaborsäure bei der Versuchstemperatur, und zwar wurde dieser Wasserdampfgehalt durch Sättigung des Gases mit dem Dampfe eines geeigneten Schwefelsäure-Wasser-Gemisches geregelt.

Die auf diese Weise schließlich gebildete Pyroborsäure wurde maßanalytisch untersucht und als rein befunden. Die Druckmessung bei 100° C über 64 h fortgesetzt zeigte, daß die Pyroborsäure unter diesen Bedingungen noch keinen meßbaren Zersetzungsdruck besitzt.

E. Zusammenfassung der Messungen betreffend die Zersetzungsspannungen von Ortho-, Meta- und Pyroborsäure.

a) Orthoborsäure.

Die Versuchsreihen VII—XIV liefern den bündigen Beweis dafür, daß der von Lescoeur gemessene Wert von 60 mm Hg kein Gleichgewichtswert gewesen ist, sondern nur eine Etappe auf dem Wege zum Gleichgewicht bildete. Die Ursache für den Irrtum von Lescoeur ist zweifellos in der ausgesprochenen Trägheit zu suchen, mit der sich der Gleichgewichtsdruck über reiner Orthoborsäure einstellt. Daß man schließlich zu wohldefinierten Gleichgewichtsdrucken gelangt, lehrt die Betrachtung der Versuchsreihen V, VI und VIII. Mit unverkennbarer Beschleunigung aber wird der Gleichgewichtsdruck erreicht, wenn der Orthosäure von vornherein Metasäure beigemischt wird. Wir erkennen hier ein besonders anschauliches Beispiel für die Bedeutung der Phasenberührungslinien bei der Gleichgewichtseinstellung im Sinne der Theorie von Langmuir. Für 100° C darf man den Zersetzungsdruck der Orthoborsäure mit 112 bis 113 mm Hg angeben.

Das bei diesen Drucken liegende Entwässerungsgleichgewicht stellt sich auch nach vorübergehender Störung durch

Volumverkleinerung (Kompression) oder Volumvergrößerung (Dilatation) wieder ein.

Die gelegentlich auftretende mäßige Schwankung des Druckes nach oben oder unten zeigt keinen gesetzmäßigen Zusammenhang mit besonderen Versuchsbedingungen, beruht also wohl auf irgendwelchen nicht erkannten Zufälligkeiten und darf unbeachtet bleiben.

b) Metaborsäure.

Als Mittelwert ergibt sich bei 100° C der Zersetzungsdruck von 4 bis 5 mm Hg. Die Gleichgewichtseinstellung verläuft auch über der reinen Metaborsäure wesentlich rascher als über der Orthosäure, was wohl mit der Kleinheit des Druckes an sich zusammenhängt.

c) Pyroborsäure.

Die Pyroborsäure besitzt bei 100 ° C noch keinen meßbaren Zersetzungsdruck.

5. Die Bestimmung der wahren Flüchtigkeit (des Dampfdruckes) der Orthoborsäure.

A. Versuchsanordnung für die Bestimmung bei 100° C.

Nachdem durch die statische Messung der Zersetzungsdruck der Orthoborsäure bei 100° C zu 112—113 mm Hg festgestellt worden war, eröffnete sich nunmehr die Möglichkeit, die Flüchtigkeit der Orthoborsäure unter Bedingungen zu ermitteln, unter denen sie noch keiner Zersetzung in Metasäure unterliegen konnte. Man brauchte nur den Wasserdampfpartialdruck über der Orthoborsäure bei 100° C höher als 113 mm Hg zu wählen, um sicher zu sein, daß die auftretenden Flüchtigkeitserscheinungen lediglich auf der Äußerung des Dampfdruckes unzersetzter Orthoborsäure beruhten.

Auf Grund dieser Erkenntnis wurde nunmehr dazu übergegangen, den Dampfdruck der Orthoborsäure mit Hilfe der dynamischen Methode zu messen.

Die verwendete Apparatur ist in der Abbildung 5 dargestellt.

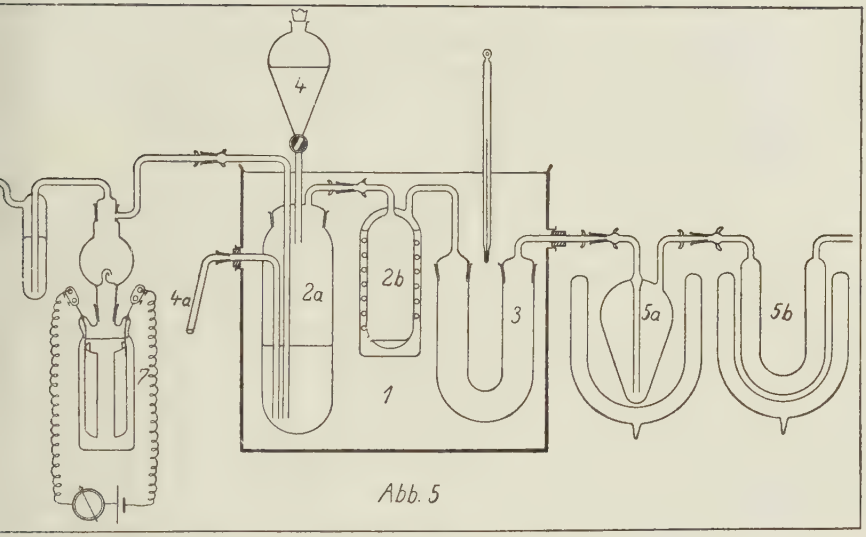


Abb. 5

Verzeichnis der Bestandteile:

1 Thermostat
2a u. 2b Sättigungsgefäße
3 U-Rohr mit Orthoborsäure
4 Tropftrichter für die Sättigungsflüssigkeit
4a Ablaufrohr der verbrauchten Sättigungsflüssigkeit
5a u. 5b Vorlagen
6 Hilfsgefäße für die Sättigung (in Abb. 5 weggelassen)
7 Coulometer mit Stromquelle usw.

Die Arbeitsweise war die folgende: Das U-Rohr (3) wurde mit Borsäure beschickt und mit den Sättigungsgefäßen (2a u. 2b), die zur Verstärkung ihrer Wirksamkeit Spiralen und Raschigringe erhielten, schliffest verbunden in den Thermostaten eingebaut. Der Thermostat wurde mit Wasser gefüllt, das im Sieden erhalten wurde. Die Sättigungsgefäße erhielten eine Füllung aus einem Wasser-Schwefelsäure-Gemisch solcher Konzentration, daß darüber bei 100° C ein Dampfdruck von mehr als 113 mm Hg herrschte. Die erforderliche Schwefelsäurekonzentration wurde nach vorhandenen Tabellen ausgesucht. Das mit Raschigringen gefüllte Hauptsättigungsgefäß (2a) trägt einen eingeschmol-

zenen Tropftrichter (4). Aus diesem lief dauernd frische Sättigungsflüssigkeit dem Inhalt des Gefäßes von oben her zu. Der Ablauf erfolgte vom Boden her durch ein nach oben und außen durchgeführtes Ablaufrohr (4a), dessen äußeres Ende in solche Stellung gebracht wurde, daß keine Heberwirkung ausgeübt werden konnte.

Der ganze Apparat bestand aus Jenaer Glas.

Um die Sicherheit vollständiger Sättigung zu erhöhen, wurden noch zwei weitere Sättigungsgefäße (Hilfsgefäße) (6) vorgeschaltet. Diese wurden ebenfalls in den Thermostaten eingetaucht. Es zeigte sich, daß der Wasserdampfgehalt des Knallgases durch diese Maßnahme nicht mehr erhöht wurde, d. h. daß bereits Sättigung erreicht worden war.

Die Sättigungsgefäße waren noch mit dem Coulometer (7) verbunden. Das Knallgas führte den mit Borsäure beladenen Wasserdampf in die eisgekühlten [1]) Vorlagen (5a u. 5b). Das U-Rohr (3) war durch Verwendung von Asbeststopfen gegen Mitreißen von fester Borsäure in die Vorlagen geschützt.

Um eine Kondensation der Dämpfe zwischen Thermostat und erster Vorlage zu verhindern, wurde dieser Teil durch eine darunter angebrachte (in der Abbildung weggelassene) elektrisch geheizte Glühbirne erwärmt.

B. Ergebnisse bei mittleren Wasserdampfdrucken und ca. 100° C.

Versuch I.

Druck	757,8 mm Hg
Sättigungsdruck	ca. 120,0 mm Hg
Arbeitstemperatur	99,8° C
Stromstärke	0,55 Ampère
Versuchsdauer	4,00 h
Gewichtsverlust Coulometer	0,7629 g
Gewichtszunahme Vorlagen	0,2281 g
Verbrauchte Lauge	0,45 ccm
Faktor	0,007813

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3	0,035 mm Hg
für pH_2O	125,8 mm Hg

[1]) Kältemischung aus Eis und Kochsalz.

Versuch II.

Druck	743,7 mm Hg
Sättigungsdruck	ca. 130,0 mm Hg
Arbeitstemperatur	99,6° C
Stromstärke	0,55 Ampère
Versuchsdauer	7,00 h
Gewichtsverlust Coulometer	1,3634 g
Gewichtszunahme Vorlagen	0,4433 g
Verbrauchte Lauge	0,875 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3	0,037 mm Hg
für pH_2O	132,4 mm Hg

Versuch III.

Druck	749,0 mm Hg
Sättigungsdruck	ca. 250,0 mm Hg
Arbeitstemperatur	99,7° C
Stromstärke	0,5 Ampère
Versuchsdauer	5,0 h
Gewichtsverlust Coulometer	0,8760 g
Gewichtszunahme Vorlagen	0,5270 g
Verbrauchte Lauge	2,35 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3	0,135 mm Hg
für pH_2O	214,0 mm Hg

Versuch IV.

Druck	749,1 mm Hg
Sättigungsdruck	ca. 330,0 mm Hg
Arbeitstemperatur	99,7° C
Stromstärke	0,25 Ampère
Versuchsdauer	4,00 h
Gewichtsverlust Coulometer	0,3958 g
Gewichtszunahme Vorlagen	0,4650 g
Verbrauchte Lauge	3,00 cmm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3	0,299 mm Hg
für pH_2O	328,4 mm Hg

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 23 übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 23.

Versuch	p_B (mm Hg)	p_W (mm Hg)	$10^4 \cdot \frac{p_B}{p_W}$	$10^6 \cdot \frac{p_B}{p_W^2}$	
1	0,035	125,8	2,8	2,2	
2	0,037	132,4	2,7	2,1	Mittel
3	0,135	214,0	6,3	2,9	2,5
4	0,299	328,4	9,1	2,8	

C. Ergebnisse mit Wasserdampf von Atmosphärendruck bei ca. 104° C.

Die Ergebnisse der im Abschnitt B wiedergegebenen Versuche zeigen, daß die Verdampfung der Orthoborsäure vom Wasserdampfgehalte des Transportgases abhängig ist; hierauf wird weiter unten eingegangen werden. Unter diesen Umständen besaß eine Bestimmung der Flüchtigkeit in reinem Wasserdampf (von Atmosphärendruck) ein besonderes Interesse, zumal dadurch auch der Anschluß an die Flüchtigkeitsversuche mit siedenden Borsäurelösungen gewonnen wurden.

Zu diesem Zwecke wurde über feste Orthoborsäure, die auf 104° C (Siedetemperatur ihrer gesättigten Lösung) erhitzt war, Wasserdampf von Atmosphärendruck übergeleitet und in einer gekühlten Vorlage kondensiert. In je 20 ccm des Kondensates wurde der Borsäuregehalt titrimetrisch bestimmt. Zur Erhaltung einer konstanten Temperatur von 104° C wurde, wie bereits früher beschrieben, ein Heizbad von Wasser mit Glyzerin benutzt. Die Versuchsanordnung ist in der Abbildung 6 dargestellt.

Ihre Bestandteile sind:

1 ein Kolben zur Erzeugung von Wasserdampf
1a ein Stutzen für ein Sicherheitsrohr (Auslaßventil für Überdruck)
2 u. 3 U-förmig gebogene Sättigungsgefäße, an den Kolben angeschmolzen, mit Orthoborsäure gefüllt und mit den üblichen Vorkehrungen gegen mechanisches Überreißen der Substanz versehen
4a u. 4b Thermostaten (Siedegefäße mit Rückflußkühler)
5 ein Kühler zur Kondensation der Dämpfe
6 die Vorlage für das Kondensat.

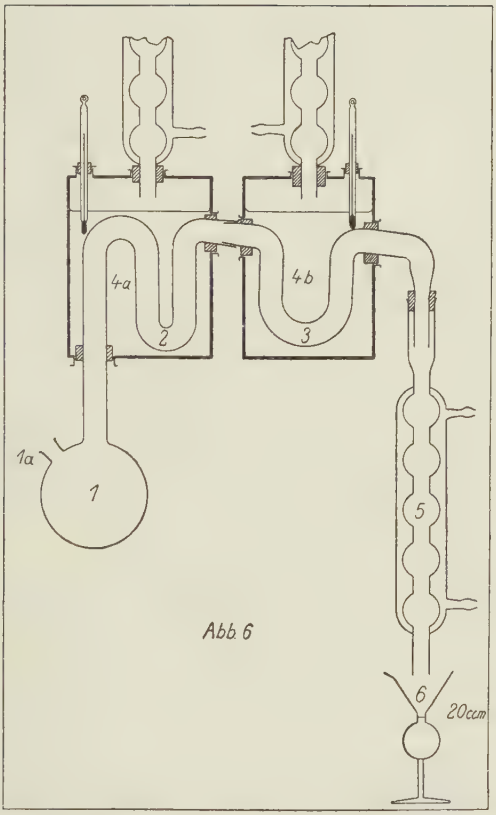


Abb. 6

Es wurden jedesmal 20 ccm Kondensat analysiert. Mit Rücksicht auf die bei der Destillation wässeriger Borsäurelösungen gemachten Erfahrungen wurde die Zeit, innerhalb deren je 20 ccm Wasser (als Dampf) über die feste Orthoborsäure übergetrieben wurden, systematisch verändert. Der Faktor der Barytlauge war der gleiche wie bei den in Abschnitt B mitgeteilten Versuchen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Versuch I.

Druck	729,5 mm Hg
Versuchsdauer	43,00 min
Verbrauchte Lauge	13,80 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 0,0710 mm Hg
für pH_2O 729,4 mm Hg

Versuch II.

Druck	729,5 mm Hg
Versuchsdauer	28,00 min
Verbrauchte Lauge	26,10 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 0,1342 mm Hg
für pH_2O 729,4 mm Hg

Versuch III.

Druck	729,5 mm Hg
Versuchsdauer	21,00 min
Verbrauchte Lauge	32,10 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 0,1651 mm Hg
für pH_2O 729,3 mm Hg

Versuch IV.

Druck	729,5 mm Hg
Versuchsdauer	15 min 45 sec
Verbrauchte Lauge	43,5 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 0,2237 mm Hg
für pH_2O 729,3 mm Hg

Versuch V.

Druck	729,5 mm Hg
Versuchsdauer	14 min 35 sec
Verbrauchte Lauge	62,30 ccm

Gefundene Drucke:

für pH_3BO_3 0,3204 mm Hg
für pH_2O 729,2 mm Hg

Eine übersichtliche Zusammenstellung gibt die Tab. 24.

Tabelle 24.

Versuchszeit:	43′ 00″	28′ 00″	21′ 00″	15′ 45″	14′ 35″
p_B mm Hg:	0,07	0,13	0,17	0,22	0,32

D. Diskussion.

Bei der Betrachtung der Tabelle 23 (S. 74) fällt sofort auf, daß der Dampfdruck der Orthoborsäure bei 100° C keinen konstanten Wert besitzt, sondern vielmehr eine gesetzmäßige Abhängigkeit von dem Wasserdampfgehalte des Transportgases zeigt. Aus der vierten Spalte der Tabelle ergibt sich, daß p_B nicht einfach proportional p_W ist, sondern stärker ansteigt als p_W. Dagegen erhält man, wie aus der letzten Spalte hervorgeht, annähernde Konstanz für den Quotienten

$$\frac{p_B}{p_W^2},$$

das heißt, es ist der Dampfdruck der Orthoborsäure dem Quadrate des Wasserdampfpartialdruckes angenähert proportional.

Wenn man dieser Regel einen bestimmten physikochemischen Sinn zugrunde legen will, so könnte man etwa daran denken, daß die Verflüchtigung der festen Orthoborsäure nur unter Mitwirkung des Wasserdampfes vor sich geht, und zwar unter Beteiligung von je zwei Molen Wasser auf ein Mol Borsäure, ein Verhältnis, das auf die Entstehung einer Verbindung $H_3BO_3 \cdot 2\,H_2O$ in der Gasphase hinweisen würde.

Nach dieser Sachlage wäre zu erwarten gewesen, daß noch konzentrierterer Wasserdampf noch höhere Werte für die Flüchtigkeit der Orthoborsäure lieferte. Diese Erwartung hat sich jedoch nach den Ergebnissen der Versuche von Abschnitt C nicht erfüllt. Wir sehen vielmehr, daß bei Verwendung von reinem Wasserdampf im günstigsten Falle (vgl. Tabelle 24), d. h. bei der größten der angewandten Destilliergeschwindigkeiten, und dazu noch bei einer um 4° C höheren Temperatur, kaum höhere Dampfdruckwerte p_B gemessen werden als bei dem Versuche mit Wasserdampf von nur 328 mm Druck.

Da sich zudem bei den Versuchen mit gesättigtem Wasserdampf wiederum, wie bei den Versuchen mit Destillation der wässerigen Lösung, eine Abhängigkeit von der Destilliergeschwindigkeit zeigt, und zwar wieder in dem Sinne, daß der Borsäuregehalt des Destillates mit steigender Destilliergeschwindigkeit zunimmt, ist es augenscheinlich, daß das Phänomen der Borsäureverflüchtigung von mindestens zwei Faktoren beeinflußt wird, nämlich einerseits vom Drucke des Wasserdampfes und andererseits von einem Zeitfaktor, dessen sichere Erfassung vorläufig nicht möglich ist, da es sich hierbei vermutlich (wie schon oben S. 26 ausgeführt) um Zerfallserscheinungen unter Mitwirkung der Gefäßwände usw. handelt.

Um eine Vergleichung meiner Ergebnisse mit denen von Nasini und Ageno zu ermöglichen, sei daran erinnert, daß die genannten Autoren (siehe S. 25) beim Siedenlassen einer gesättigten Borsäurelösung (mit Bodenkörper) ebenfalls bei 104° C einen Gehalt von 0,04% Borsäure im Destillate fanden, was einem Borsäuredampfdrucke von ca. 0,08 mm Hg entsprechen würde. Dieser Wert liegt innerhalb der aus Tabelle 24 ersichtlichen Dampfdruckskala.

IV. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Der Zersetzungsdruck der Orthoborsäure beträgt bei 100° C 112—113 mm Hg. Die abweichenden Ergebnisse früherer Untersuchungen erklären sich aus der ungewöhnlichen Trägheit der Gleichgewichtseinstellung; letztere zeigt in ausgesprochener Weise das Langmuirsche Phänomen.

2. Der Zersetzungsdruck der Metaborsäure hat bei 100° C einen Wert von 4 bis 5 mm Hg.

3. Pyroborsäure besitzt bei 100° C noch keinen merklichen Zersetzungsdruck.

4. Der Dampfdruck der festen, unzersetzten Orthoborsäure ist abhängig von dem Wasserdampfdrucke in der Gasphase. Er läßt sich bei 100° C annähernd durch die Gleichung

$$p_B = 2{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot p_W^2$$

darstellen.

5. Der Dampfdruck der festen, unzersetzten Metaborsäure ist ebenfalls durch den Wasserdampfdruck in der Gasphase mitbedingt. Es gilt für ca. 105° C annähernd die Beziehung:

$$p'_B = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot p_W.$$

6. Wässerige Lösungen von Orthoborsäure geben beim Destillieren unter allen Versuchsbedingungen borsäurehaltige Destillate. Die Konzentration der Borsäure im Dampf hängt außer vom Drucke (und damit von der Temperatur) noch von der Destilliergeschwindigkeit ab und nimmt mit dieser zu.

Eine gleichartige Beziehung stellte sich auch hinsichtlich der Flüchtigkeit fester Orthoborsäure beim Überleiten trockenen Wasserdampfes heraus.

7. Die Annahme von Anschütz und Riepenkröger, daß die Flüchtigkeit der Borsäure beim Destillieren wässeriger Lösungen auf einem Übergange in Metaborsäure beruhe, ist mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung unvereinbar.

Die vorstehende Untersuchung wurde vom Wintersemester 1927/28 bis zum Sommersemester 1930 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Thiel, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, sage ich für die vielseitigen Anregungen und die unermüdliche Förderung, die er mir zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Für wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Privatdozent Dr. E. Baars zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 16. März 1885 wurde ich, Hans Siebeneck, Sohn des Kaufmanns Melchior Siebeneck und seiner Ehefrau Susanna geb. Scheible, in Mannheim geboren. Ich besitze die badische Staatsangehörigkeit und bin römisch-katholischer Religion.

Von Ostern 1891 ab besuchte ich die Bürgerschule, dann das Realgymnasium in Mannheim, das ich jedoch nach einigen Jahren verließ, um mich durch privaten Unterricht auf die Reifeprüfung vorzubereiten; berufliche Beanspruchung, später der Krieg und die Inflation verhinderten aber den erfolgreichen Abschluß, den ich Anfang 1920 an der Oberrealschule Eimsbüttel in Hamburg unternahm.

Indessen hatte ich mich noch im Sommer 1905 im Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden auf das chemische Studium vorbereitet, das ich zuerst im Jahre 1907 als Hörer an der Universität Heidelberg begann. Ich legte dort am 6. März 1912 das erste und am 31. Juli gleichen Jahres das zweite Verbandsexamen ab. Später war ich noch in Gießen — WS. 1918/19 — und Hamburg — SS. 1919/WS. 1921 — immatrikuliert, sowie in Braunschweig — SS. 1916 — als Hörer eingeschrieben und habe diese Studienzeit dazu benutzt, um mich sowohl auf dem Gebiete der Chemie als auch auf anderen Fachgebieten weiter fortzubilden.

Aus wirtschaftlichen Gründen war ich genötigt, alsbald eine Stellung in der Industrie anzunehmen, und konnte daher zunächst noch nicht an die Ausführung einer wissenschaftlichen Arbeit zum Zwecke der Promotion denken. Ich war zuerst (vom 20. Mai 1913 ab) als Laboratoriums- und Betriebsassistent bei einer Kunstseidenfabrik in Hanau tätig, dann (nach Liquidation dieser Unternehmung) ab Januar 1914 als Betriebschemiker der Werke Bruchsal, Braunschweig und Grabow eines deutschen Großkonzerns. 1919 ließ ich mich, wie erwähnt, in Hamburg einschreiben, mußte aber aus

Gründen der beginnenden Inflation Sommer 1920 wieder in die Praxis zurück. Zunächst war ich Abteilungsleiter im Zentrallaboratorium eines weiteren Konzernes in Berlin, dann übernahm ich nacheinander als Betriebsdirektor die Werke Bissingen, Cosel OSchl. und Emmerich, wo ich noch bis 1. Januar 1926 tätig war, als der Werkskomplex zwischenzeitlich in andere Hände übergegangen war.

Seit 1926 betätige ich mich beratend auf dem Gebiete der Erdöl-Technologie. Im Winter 1927/28 begann ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg die vorliegende Arbeit, die ich im Sommersemester 1930 zu Ende geführt habe.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

in Heidelberg:	F. Krafft, Salz;
in Braunschweig:	Biehringer, Diesselhorst, Freundlich;
in Gießen:	Flörke, Schaum, Skalweit;
in Hamburg:	Classen, Ehrenstein, Florenz, Koch, Lenz, Plaut, Rabe, Rathgen, Rein, Ritter, Voigt, Wolff, Zimmermann;
in Marburg:	Baars, Thiel, Troeltsch, Wedekind.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.